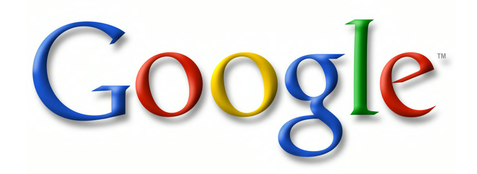
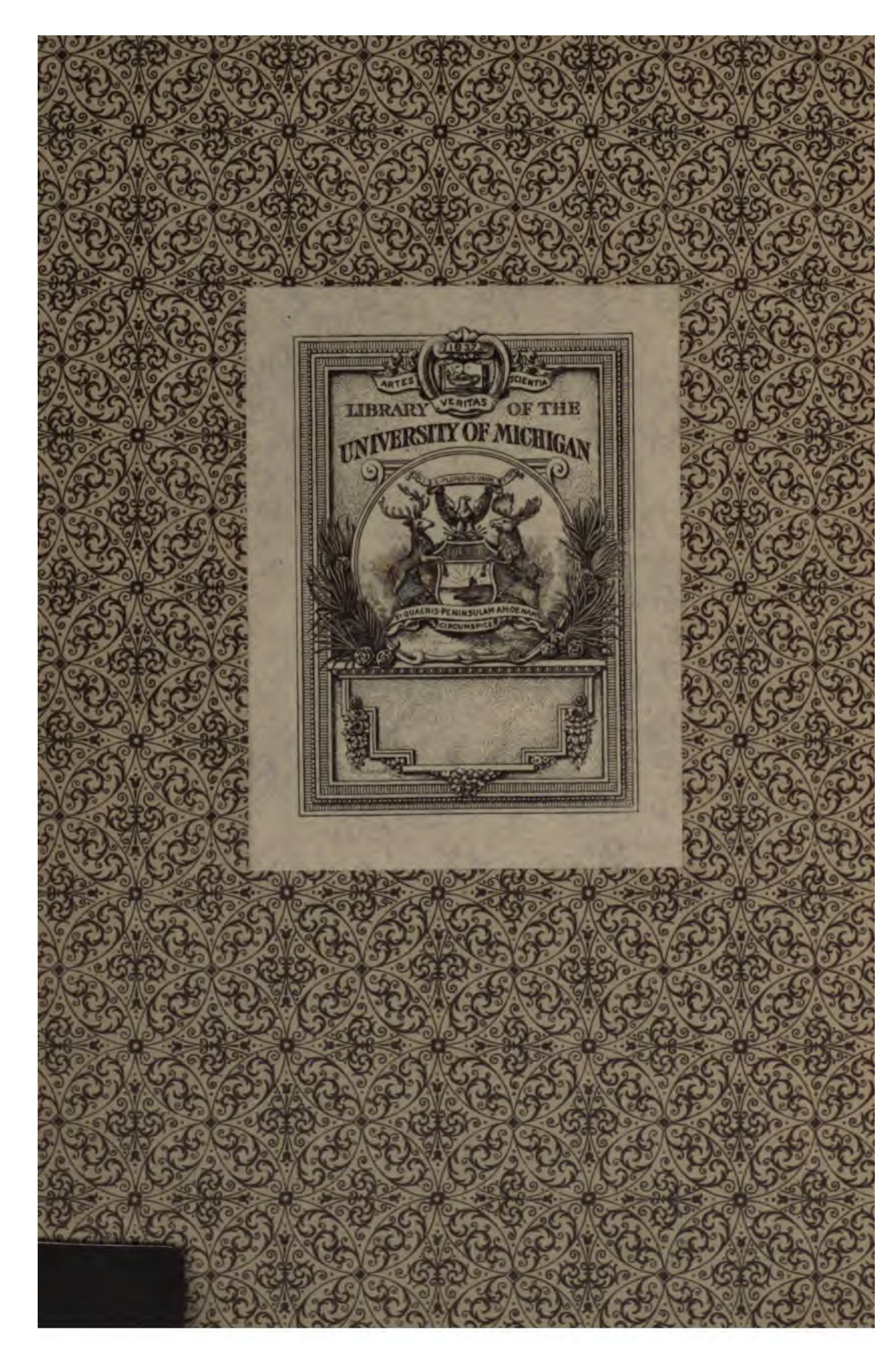
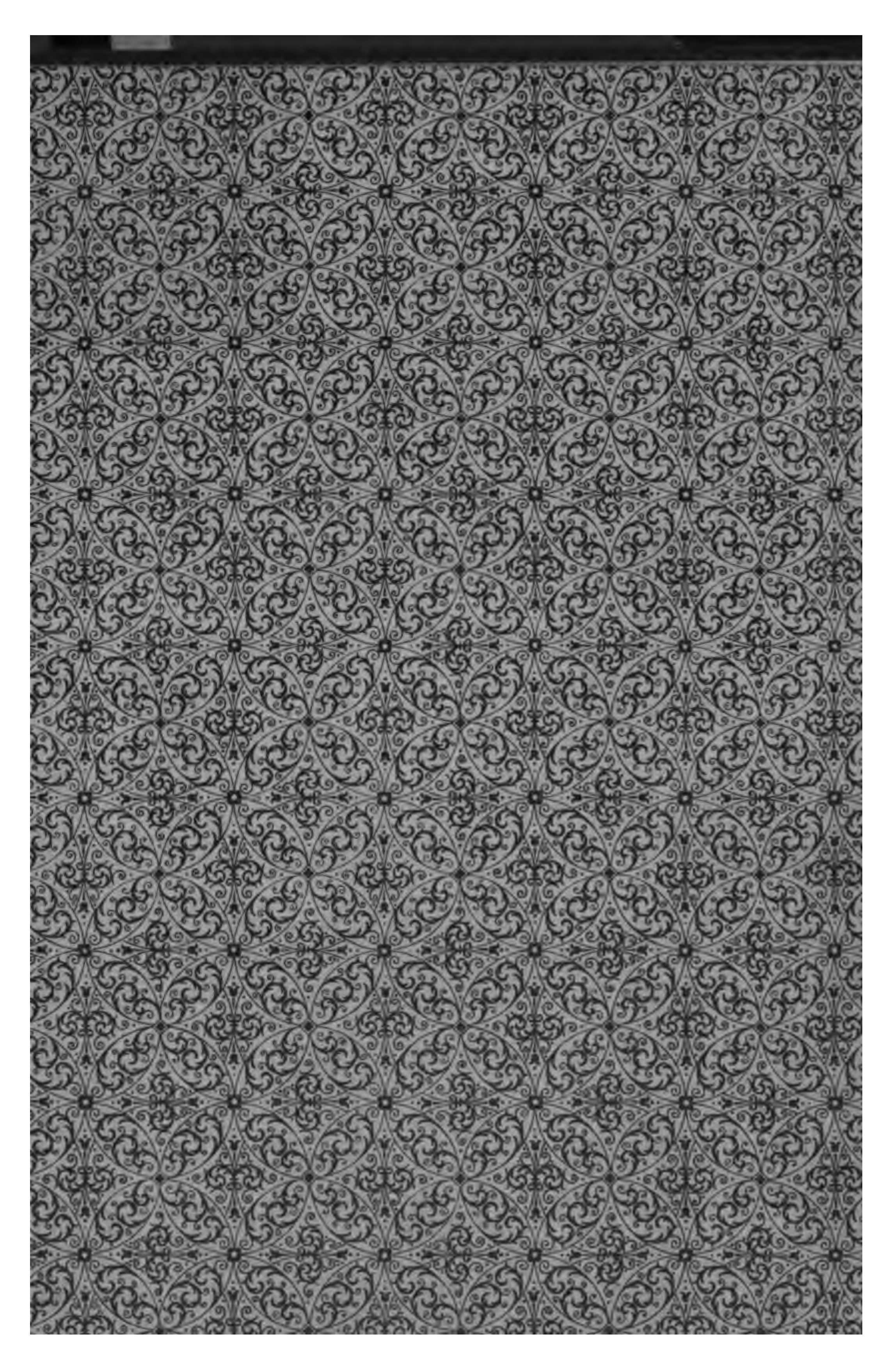



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



[redacted]

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder.**

Mit etwa 2000 Holzschnitten und 19 Tafeln.

Fünfzehntes Heft.
(Vierten Bandes viertes Heft.)

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1899.

[redacted]

Die

Photographischen Copirverfahren

mittels

Mangan-, Cobalt-, Cerium-, Vanadium-, Blei- und Zinn-Salzen und Asphalt.

Von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder,**
Director der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

Nebst einem Gesammt-Titel, Inhalts-Verzeichniss und Sachregister zu Band IV des Ausführlichen Handbuches der Photographie.

Mit 3 Holzschnitten.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1899.

[redacted]

Inhalt des fünfzehnten Heftes.

Die photographischen Copirverfahren mittels Mangan-, Cobalt-, Cerium-, Vanadium-, Blei- und Zinn-Salzen und Asphalt.

Achtzigstes Capitel.

Einundachtzigstes Capitel.

DREIUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MITTELS MANGANSALZEN.

Die Lichtempfindlichkeit der Mangansalze ist seit 1815 bekannt (s. dieses „Handbuch“ Bd. I, Abth. I, S. 85 nnd 93). Man weiss schon lange Zeit, dass schwefelsaures Manganoxyd (Schweigger, a. a. O.) und das oxalsaure Salz (Döbereiner, a. a. O.) durch Lichtwirkung Sauerstoff verlieren und in sauerstoffärmere Oxydulsalze übergehen; ferner, dass mangansaures Kali[1]), sowie eine Lösung von Mangansuperoxyd in Cyankalium[2]) lichtempfindlich sind. A. und L. Lumière stellten später fest[3]), dass alle mangansauren und übermangansauren Salze sich im Lichte mehr oder weniger verändern; jedoch lassen sich diese Präparate weder auf Collodion u. s. w. zu photographischen Schichten verarbeiten, weil sie auch im Finstern viel zu sehr auf organische Substanzen wirken und deshalb reine Lichtwirkungen nicht zu erzielen sind. Wohl aber sind die Manganoxydsalze geeignet, zur photographischen Bilderzeugung verwendet zu werden, und zwar besonders das phosphorsaure Manganoxyd; weniger brauchbar sind: schwefelsaures, arsensaures, essigsaures Manganoxyd, die Doppelsalze: schwefelsaures Manganoxyd-Eisenoxyd, schwefligsaure Manganoxyd-Thonerde, Manganfluorür.

I. Copirverfahren mit phosphorsaurem Manganoxyd.

Das phosphorsaure Manganoxyd wird nach A. und L. Lumière (a. a. O.) gewonnen durch Behandlung des Mangansuperoxyds mit concentrirter Phosphorsäure im Ueberschuss. Man erhält dadurch eine syrupartige Flüssigkeit von dunkler amethist-violetter Farbe, welche bei der Abkühlung fest wird und sich im Wasser mit rubinrother Farbe löst. Gegen 250 Grad erhitzt, verliert das Mangansuperoxyd einen Theil

---

1) Von Monckhoven, Traité de phot. 5. Aufl. S. 323.

2) Fabre, Traité encyclopedique de phot. Bd. 3. S. 184.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1893. S. 40.

seines Sauerstoffes und verwandelt sich in Manganoxyd, welches sich mit der Phosphorsäure verbindet. Schneller und regelmässiger vollzieht sich die Reaction mit Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe wird erhalten, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von Chlorkalk im Ueberschusse fällt. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und dann mit der vierfachen Gewichtsmenge Phosphorsäure von 60 Grad Bé. erhitzt. Wenn die Mischung violette Färbung angenommen hat, hört man mit Erhitzen auf, lässt die Masse sich vollständig abkühlen und löst sie dann in destillirtem Wasser auf. Bringt man sie vor der Abkühlung mit Wasser zusammen, so erfolgt theilweise Zersetzung und die Bildung eines grauvioletten Körpers.

Das phosphorsaure Manganoxyd ist in kaltem Wasser löslich und zersetzt sich selbst bei einem starken Ueberschusse dieser Lösungsflüssigkeit nicht. Jedoch entfärbt sich die Lösung, wenn man sie lange stehen lässt oder wenn man sie erhitzt, und setzt dann die oben erwähnte grauviolette Substanz ab. Es fällt dies Salz Gelatine wie alle Mangansalze und andere Metallsalze es thun. Reductionssubstanzen entfärben das phosphorsaure Manganoxyd, indem sie dasselbe in das Oxydulsalz überführen oder das Mangansuperoxyd ausfällen. Kali und die übrigen Alkalien wirken in derselben Weise. Die stark oxydirenden Eigenschaften der Manganoxydsalze ermöglichen es, eine grosse Anzahl organischer Stoffe in Farbstoffe zu verwandeln. In dieser Weise wirken sie auf die Leukobasen, Monamine, Diamine, Amidophenole, die Homologen dieser Substanzen u. A. ein. Da diese Reagentien durch Oxydation unlösliche Farbstoffe ergeben, welche sich in dem Masse, wie sie sich bilden, auf dem Substrate der lichtempfindlichen Substanz an dem Punkte niederschlagen, wo diese letztere nicht reducirt ist, die durch das Licht reducirten Theile jedoch keinen farbigen Niederschlag ergeben, so kann man auf diese Weise photographische Bilder erzeugen. Um nur ein Beispiel anzuführen, sei darauf hingewiesen, dass die Anilinsalze, so Chloranilin, Anilinschwefelsäure u. s. w. in Anilinschwarz übergehen, nachdem sie die Zwischenproducte Emeraldin und Azurit geliefert haben.

Die Gebrüder Lumière haben diese Eigenschaften in dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren ausgenutzt, und es gelang ihnen, Bilder von grosser Mannigfaltigkeit der Farben zu erzielen.

Lässt man ein Blatt gelatinirtes Papier einige Augenblicke auf einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd, die in der oben angegebenen Weise hergestellt ist, schwimmen, so nimmt die Gelatineschicht eine tiefrothe Färbung an, welche sie beibehält, wenn



das Papier im Dunkeln getrocknet wird. Wird dieses Papier den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bleicht es in Folge der Reduction des Manganoxydsalzes zu Oxydulsalz, aber unter diesen Verhältnissen ist die Substanz sehr schwach lichtempfindlich. Diese Lichtempfindlichkeit wird dadurch erhöht, dass der Lösung des phosphorsauren Salzes gewisse reducirende Substanzen, z. B. organische Säuren zugesetzt werden. Die besten Resultate ergab Weinsteinsäure im Verhältniss von 1 g auf 100 g der Lösung des Manganoxydsalzes. Die Lichtempfindlichkeit steigert sich mit dem grösseren Weinsteinsäurezusatz bis zu dem erwähnten Betrage.

Wird das Papier ohne diesen reducirenden Stoff präparirt, so liefert es erst nach 48 Stunden Exposition am Sonnenlichte ein gehörig dunkles Bild; der Zusatz von 1proc. Weinsteinsäure ermöglicht es dagegen, die Expositionsdauer auf 2 Stunden abzukürzen. Ein höherer Procentsatz Weinsteinsäure scheint dagegen keinen merklichen Einfluss auf die Zunahme der Lichtempfindlichkeit zu haben.

Wird solches Papier unter einem Positive der Belichtung ausgesetzt, so liefert es wieder ein Positiv; es entfärbt sich an den Stellen, welche den durchsichtigen des Originals entsprechen, während unter den undurchsichtigen Stellen des letzteren das Manganoxydsalz unverändert bleibt. Wenn die Tiefen gehörig entfärbt sind, erhält man ein röthliches Bild auf weissem Grunde. Es empfiehlt sich dann das Bild mittels eines Reagens zu behandeln, welches dasselbe zugleich fixirt und verstärkt.

Von den Stoffen, welche nach Lumière's Untersuchungen am besten diesen Bedingungen zu entsprechen scheinen, sei in erster Linie das Chlorhydrat des Paramidophenols erwähnt, welches sich unter dem Einflusse des Manganoxydsalzes oxydirt und eine unlösliche braune Substanz liefert. Trägt man das Bild in eine 5procentige Lösung dieses Chlorhydrats, so wird es innerhalb weniger Secunden entwickelt und fixirt; man braucht es dann nur tüchtig abzuwaschen.

Dieses Verfahren hat jedoch verschiedene Schwierigkeiten aufzuweisen:

1. Das phosphorsaure Manganoxyd lässt sich nur in sehr saurer Lösung anwenden. Versucht man die Lösung zu neutralisiren, so fällt eine bisher noch nicht erforschte Substanz aus. Der Ueberschuss an Phosphorsäure verhindert so das vollständige Trocknen des Papiers.

2. Diese dauernde Feuchtigkeit der lichtempfindlichen Substanz befördert die Reduction im Dunkeln; man kann die Substanz deshalb nur einige Tage aufbewahren.

3. Trotz der Versuche, die Lichtempfindlichkeit zu erhöhen, bedarf es doch einer Exposition von mindestens zwei Stunden bei vollem Sonnenlichte, um gute Bilder zu erzielen. Aus dem vorstehend Gesagten ziehen wir den Schluss, dass keins der bisher hergestellten Manganoxydsalze zur Photographie verwendbar erscheint.

A. und L. Lumière dehnten ihre Untersuchungen nach einer anderen Richtung hin aus, indem sie versuchten, stärker lichtempfindliche Substanzen als das phosphorsaure Salz zu erhalten, und es ist ihnen auch gelungen, neue Manganoxydsalze darzustellen, welchen die oben angeführten Nachtheile nicht mehr anhaften. Die grosse Lichtempfindlichkeit dieser Stoffe, die Mannigfaltigkeit der Farben, welche die mit ihnen erzielten Bilder aufweisen, die Leichtigkeit der Handhabung des Verfahrens und die niedrigen Kosten desselben machen diese photographischen Verfahren überaus interessant.

II. Copirverfahren mit organischen Manganoxydsalzen.

Frémy hat bei seinen Arbeiten über die durch Mangansuperoxyd gebildeten Salze auf ein Verfahren zur Darstellung eines schwefelsauren Manganoxyds, nämlich durch Behandlung übermangansauren Kalis mit Schwefelsäure, hingewiesen.[1]) Indem A. und L. Lumière diesen Gedanken wieder aufnahmen, stellten sie Untersuchungen über die Einwirkung der Säuren auf das übermangansaure Kali an, welche zu folgenden Resultaten führten:

1. Setzt man einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali nach und nach eine organische Säure zu, so lange bis die Entfärbung der ersteren Lösung eingetreten ist, so fällt eine schwarze Substanz aus, deren Zusammensetzung bisher noch nicht ausreichend sicher bestimmt wurde, die jedoch ein Manganoxyd zu sein scheint.

2. Wird dieser Körper sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, so löst er sich in organischen Säuren unter Bildung von dunkelbraunen oder rothen Lösungen auf, welche alle Eigenschaften der Manganoxydsalze in sich tragen.

3. Wird, ohne dass man ein Auswaschen des schwarzen Oxydniederschlages vornimmt, der Lösung noch weitere Säure zugesetzt, so löst sich dieser Niederschlag wieder auf unter Bildung einer farbigen Flüssigkeit, welche hinsichtlich der photographischen Anwendung dieselben Eigenschaften wie die aus dem, wie oben angegeben, isolirten Oxyde dargestellten Salze aufweist.

---

1) Comptes rendus 1876, p. 175 u. 1231.

[redacted]

4. Werden diesen Lösungen reducirende Substanzen zugesetzt, so tritt unter dem Einflusse von Wärme oder Licht rasch eine Entfärbung ein.

5. Die übrigen alkalischen übermangansauren Salze wie auch die mangansauren zeigen dieselben Reactionen. Wahrscheinlich entstehen hierbei Manganoxydsalze. Im Folgenden sollen die photographischen Eigenschaften dieser Lösungen einer Betrachtung unterzogen werden.

A. Oxalsäure.

Behandelt man 6 g übermangansaures Kali in 50 g Wasser, mit einer 8 procentigen Oxalsäure-Lösung, so beobachtet man, dass die Flüssigkeit zuerst braun wird, darauf jedoch sich allmählich unter Bildung eines schwarzen Niederschlages entfärbt. Während dieser ganzen Reaction wird Kohlensäure frei; die Entfärbung wird vollständig erreicht durch Zusatz von etwa 6 g Oxalsäure. In überschüssiger Oxalsäure löst der Niederschlag sich wieder auf und zwar wird die Auflösung vollständig erreicht, wenn man etwa 10 g organische Säure zugesetzt hat. Die Flüssigkeit erscheint dunkelroth, ist sehr wenig haltbar und reducirt sich unter Entfärbung sehr rasch, selbst im Dunkeln.

Wenn man sofort nach der Darstellung dieser rothen Lösung (wahrscheinlich von oxalsaurem Manganoxyd) mit dieser lichtempfindlichen Flüssigkeit ein Gelatinepapier imprägnirt, so wird das Mangansalz während des Trocknens des Papiers zwar ein wenig reducirt, aber nach beendigtem Trocknen zeigt es doch noch sehr deutlich eine rothe Färbung, welche es mehrere Tage lang beibehalten kann.

Solches Papier ist sehr lichtempfindlich, einige Secunden Exposition am Sonnenlichte genügen, es vollständig zu entfärben.

Wir haben hier das lichtempfindlichste aller Manganoxydsalze, welches bisher dargestellt werden konnte, vor uns: bedauerlich ist jedoch, dass andere Eigenschaften, welche es besitzt, seine practische Verwendung unmöglich machen. Es ist diese Substanz in Wasser nämlich wenig löslich, so dass man die Lösung nicht concentrirt herstellen kann, das Papier zu wenig von dem lichtempfindlichen Stoffe in sich aufnimmt und daher die Bilder, welche erzielt werden, zu schwach sind. Ausserdem hält sich die Substanz nicht länger als einige Tage.

B. Citronensäure.

Verfährt man in derselben Weise wie oben, indem man jedoch statt der Oxalsäure Citronensäure mit übermangansaurem Kali zusammenbringt, so erhält man eine dunkelgelbe Flüssigkeit, deren Beständigkeit

relativ gross ist, jedoch haben die Versuche, mit dieser Substanz photographische Bilder herzustellen, auch nicht zu Erfolgen geführt wegen der geringen Lichtempfindlichkeit, welche das mit dieser Flüssigkeit imprägnirte Papier aufweist.

C. Weinsteinsäure.

Man erhält eine braune Lösung von Manganoxyd in Weinsteinsäure, indem man von dieser Säure einer gesättigten Lösung von übermangansaurem Kali so viel zusetzt, dass der schwarze Niederschlag, welcher sich bei Beginn der Reaction bildet, wieder vollständig löst. Papier, das mit dieser Lösung imprägnirt ist, ist viel lichtempfindlicher als solches, das mit der durch Citronensäure erhaltenen Flüssigkeit behandelt ist.

Bringt man umgekehrt in Weinsteinsäure Crystalle oder eine Lösung von übermangansaurem Kali, so vollzieht sich die Reaction in Gegenwart einer sehr stark reducirenden Säure; dabei erwärmt sich die Mischung etwas, das Manganoxydsalz wird theilweise reducirt und die Lösung entfärbt sich merklich. Aus dieser unvollkommen entfärbten Flüssigkeit setzen sich, wenn man sie im Dunkeln lässt, zuerst weisse Crystalle des im Wasser wenig löslichen weinsteinsauren Kali ab, danach braune fast unlösliche Crystalle, deren Zusammensetzung bisher noch nicht bestimmt wurde.

D. Milchsäure.

Diese Säure liefert nach Lumière hinsichtlich der Haltbarkeit des präparirten lichtempfindlichen Papiers die besten Resultate.

Man erhält die lichtempfindliche Flüssigkeit, indem man 3 g übermangansaures Kali mit 6 ccm Milchsäure (spec. Gewicht 1,225) behandelt, wobei man darauf zu achten hat, dass das Gefäss, in welchem die beiden Stoffe zusammengebracht werden, kalt gehalten wird. Ein Zusatz an Milchsäure im Ueberschuss scheint weder die Lichtempfindlichkeit noch die Farbe des entwickelten Bildes merklich zu beeinflussen, doch bringt er den Nachtheil, dass das Papier nicht vollständig trocken wird, und die Feuchtigkeit, welche an dem Papiere haften bleibt, die Veränderung beschleunigt.[1])

Die Lichtempfindlichkeit des milchsauren Manganoxydpapieres kann durch gewisse Zusätze gesteigert werden. (Lumière, Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 198.) Z. B. durch Zusatze von Weinsteinsäure,

1) Dass Feuchtigkeit die Hauptursache der Selbstzersetzung der milchsauren Manganpapiere ist, bewiesen A. und L. Lumière später durch besondere Untersuchungen (Eder's Jahrb. f. Phot. 1894. S. 198).

[redacted]

Glukose, ameisensaure Alkalisalze, die Hypophosphite der weinsteinsauren Salze, Seignette-Salz, salpetersaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, chlorsaures Kali, schwefligsaures Ammoniak, oxalsaure und essigsaure Salze, salpetersaures Eisenoxyd, saures salpetersaures Wismuth, salpetersaures Uran. (Das wirksamste Präparat ist zuerst erwähnt und steigert die Empfindlichkeit auf das Zehnfache, die letztgenannten aber nur auf doppelte). Chromate vermindern die Lichtempfindlichkeit, Phosphate, Phosphite, Arsenite, Molybdate, Wolfromate sind ohne Einfluss. — Geht man die Reihe der Körper durch, welche die Lichtempfindlichkeit des milchsauren Manganoxyds erhöhen, so überrascht die Thatsache, dass sich in eben den wirksamen Substanzen sowohl reducirende wie oxydirende Substanzen befinden, welche bei entgegengesetzten Eigenschaften dennoch die gleiche Wirkung äussern. Diese paradox erscheinende Wirkung ist noch nicht aufgeklärt.

III. Specielles Verfahren mit milchsaurem Manganoxyd.

Nach A. und L. Lumière hat sich folgendes Verfahren beim Photographiren mittels Manganoxydsalz als das beste bewährt:

Man bringt in einen Recipienten, der durch einen Strom kalten Wassers auf 15 Grad gehalten wird, destilirtes Wasser 50 ccm und übermangansaures Kali 6 g. Nach und nach setzt man Milchsäure (spec. Gewicht 1,225) 16 ccm, darauf ameisensaures Kali 3 g zu. Die Lösung wird filtrirt und in eine Cuvette gegossen, die sich in einem durch künstliches Licht, z. B. Gaslicht, erhellten Laboratorium befindet. Auf die Oberfläche dieser Flüssigkeit bringt man ein Blatt schwach gelatinirtes Papier, so dass es auf der Flüssigkeit schwimmt. Nach etwa 1 Minute entfernt man den Ueberschuss an lichtempfindlicher Substanz aus dem Papiere, indem man dasselbe zwischen zwei Stück Löschpapier bringt, worauf es, gegen Staub und Licht geschützt, zum Trocknen aufgehängt wird. Die Exposition geschieht unter einem Positive; dieselbe erfordert, wenn die vorhin beschriebenen Massnahmen richtig ausgeführt sind, ein wenig mehr Zeit als das Copiren mittels Albuminpapier. Wenn die Tiefen oder die grossen hellen Stellen des Bildes vollständig entfärbt sind, taucht man das Bild in eine 5procentige Lösung von Paramildophenolchlorhydrat; es nimmt dann rasch die passende Schärfe an, und man braucht nun nur noch durch Waschen den grössten Ueberschuss an löslichen Salzen, welche das Papier imprägnirten, zu entfernen, was sich in einigen Minuten ausführen lässt.

Die leicht gelbliche Färbung, welche das Bild annimmt, lässt sich mittels einer schwachen Salzsäurelösung leicht beseitigen.

Nach einer Schlussabwaschung wird das Bild in derselben Weise fertig gemacht, als wenn es sich um ein mit Silbersalzen hergestelltes handelte.

Photographien, die auf diese Weise erzeugt waren, zeigten, nachdem sie drei Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen waren, nicht die geringste Veränderung. (Der Verfasser erhielt von den Gebrüdern Lumière sehr hübsche Halbtonbilder, welche mittels dieses Verfahrens hergestellt waren.

IV. Wirkung von Entwicklern auf Manganbilder.

Bei den photographischen Verfahren mittels Manganoxydsalz, welche wir oben beschrieben haben, wird die stark oxydirende Wirkung ausgenützt, welche die Manganoxydsalze ausüben und wodurch die Bildung von Farbstoffen in Folge der Oxydation gewisser Reagentien, wie die Monamine, Diamine, Amidophenole u. s. w. herbeigeführt wird; da die durch Einwirkung des Lichtes entstehenden Manganoxydulsalze ohne Einwirkung auf diese organischen Stoffe sind, ist es nach Lumière möglich, sie durch diese Reactionen von den Manganoxydsalzen zu trennen und gewissermassen die Manganbilder zu „entwickeln“.

Die Bilder zeigen je nach dem benutzten Entwickler verschiedene Färbung; die umstehende Tabelle gibt summarisch die Färbung an, welche einige der wichtigsten Entwickler hervorrufen können. Es gibt jedoch auch eine Anzahl organischer Substanzen, welche das Manganoxydsalz ins Manganoxydulsalz reduciren, ohne einen Farbstoff zu erzeugen; solche, wie z. B. das Pyrocatechin, das Hydrochinon, die Chlorhydrate des Triamidophenol, des Diamidoresorcin u. s. w. können deshalb hierbei keine Verwendung finden.

Indem man zwei oder mehr der in der Tabelle aufgeführten Reagentien zusammenbringt, ist es möglich, intermediäre Farben-Reactionen zu erhalten, die nach dem gewählten Verhältnisse der Reagentien den Farben mehr oder weniger nahe kommen, welche die einzelnen Reagentien hervorgerufen haben würden; vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass die miteinander gemischten Entwickler auf einander keine chemische Wirkung ausüben.

Die Entwickelungs-Reagentien, welche bei Verwendung der Manganoxydsalze die besten Resultate liefern, sind nach A. und L. Lumière's späteren Untersuchungen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 200) die Salze des Paramidophenol, Anilin und α-Naphtylamin.

Es ist von bedeutendem Einfluss auf die Farbe und Intensität des Bildes, ob man mit saurer, neutraler oder alkalischer Lösung jener Salze arbeitet.

Die mit gewissen Entwicklern erzielten Farben-Reactionen.

Reagens	Färbung des entwickelten Bildes	Färbung, welche das entwickelte Bild unter Einwirkung von Salzsäure annimmt	Färbung, welche das entwickelte Bild unter der Einwirkung von Ammoniak annimmt
Anilin (oder seine salzsauren, schwefelsauren u. a. Salze)	Grün, die weissen Stellen des Bildes sind getrübt.	Das Bild bleibt grün, die weissen Stellen werden reiner.	Intensives Veilchenblau.
Toluidin (Para-)	Roth, ein wenig löslich in Wasser, beim Auswaschen schwächt sich das Bild etwas ab.	Keine.	Schmutziggelb.
Toluidin (Ortho-)	Grün.	Keine.	Violett, etwas löslich.
Xylidin (Para-)	Röthlichviolett, dann grauviol., farb. Grund, schwaches Bild, löslich.	Keine.	Schwaches Gelbroth, löslich.
Xylidin, käufliches	Gelbbraun von geringer Intensität.	Blassviolett, die Färbung schwächt sich beim Auswaschen ab.	Gelb.
L. Naphtylamin (Chlorhydrat)	Graublau.	Blau.	Keine.
B. Naphtylamin (Chlorhydrat)	Schwarz.	Schwarzbraun.	Röthlich.
Diphenylamin-Sulfat	Dunkelgrün, dann Blassgrün mit gelblichem Anflug.	Keine.	Braun.
Benzidin (Chlorhydrat)	Ausserordentlich intensives Blau.	Gelbbraun, die Färbung wird beim Auswaschen wieder blau.	Gelb, merkliche Schwächung, durch das Auswaschen wird die Färbung wieder blau.
Toluidin (Chlorhydrat)	Intensives Blau.	Gelbroth, löslich.	Schwaches Gelb.
Paraphenylendiamin (Chlorhydr.)	Grün, dann Blau u. endlich Schwarz, bis sich allmählich abschwächt.	Schwaches Braun.	Schwaches Gelbroth.
Metaphenylendiamin (Chlorhydr.)	Hellbraun.	Braunroth.	Hellgelb.
Toluilendiamin (mit Chlorhydrat)	Wenig intensives Braun.	Keine.	Gelblich.
Phenolsulfosäure	Blassgelb.	Keine.	Sehr schwaches Grau.
Gaïacol	Orange.	Keine.	Sehr intensives Grau.
Resorcin	Blassgelb.	Wenig intensives Grau.	Grau.
Paramidophenol (salzsaures oder schwefelsaures)	Braun, Photographieton.	Braunroth.	Intensives Violett.
Orthoamidophenol (Chlorhydrat)	Gelb.	Roth, in Wasser löslich.	Keine.
Protocatechusäure	Die schwarzen Stellen kommen nicht, der Grund färbt sich violett, das Bild zeigt die Neigung, ein verschleiertes Negativ zu werden.	Das Bild verschwindet.	Veilchenroth.
Phlorougcin	Sehr schwaches Gelb.	Das Bild verschwindet.	Keine.
Pyrogallussäure	Intensives Violettschwarz, verschleiertes Bild.	Schwaches Gelb.	Intensives Rothviolett.
Iconogen	Grünlich.	Braun.	Keine.
Amidobenzoësäure	Schwaches Gelb.	Gelbroth, in Wasser löslich.	Keine.

Bei Verwendung von Paramidophenolchlorhydrat in sehr saurer Lösung tritt die Entwicklung nicht ein, wenigstens hinterlässt das Reagens nur kaum sichtbare Bildspuren.

Bei Benutzung einer ammoniakalischen Lösung erhält man einen schwach ockergelben Ton, der durch Chlorwasserstoffsäure in blasses Rothbraun übergeführt wird.

Die Lösung von reinem Paramidophenolchlorhydrat liefert intensive Bilder, deren helle Halbtöne immer eine gelbe Färbung aufweisen, so dass es diesen Bildern an Frische fehlt. Diesen Uebelstand hebt man, indem man dem Entwicklungsbade eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure zusetzt, die nicht mehr als 1 Proc. des Gesammtvolumens des Bades ausmachen.

Dieselben Untersuchungen wurden mit Anilin in wässerigalkoholischer Lösung und mit den löslichen Anilin-Salzen angestellt. Die neutralen Lösungen lieferten dabei blassgrüne Bilder, welche durch das Auswaschen noch weiter verblassten. Wenn man nach und nach Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so werden die Bilder allmählich intensiver, zugleich nimmt ihre Löslichkeit im Wasser ab; mit 50 Proc. Säure erhält man dunkelgrüne Bilder, welche durch Anwendung von Ammoniak violett werden. — Wird das Entwicklungsbad durch Ammoniak ausgesprochen alkalisch gemacht, so vollzieht sich der Entwicklungsprocess nur schwer und er liefert auch nur Bildspuren.

Das α-Naphtylamin verhält sich ganz wie das Anilin: es wirkt nur gut in sauerer Lösung, wobei es dann blaue Bilder liefert, welche durch Ammoniak in rothe übergeführt werden. — Mischungen von salzsaurem Anilin und α-Naphtylamin in saurer Lösung geben angenehme Farbentöne.

Die Lichtbeständigkeit der Bilder hängt wesentlich von dem Entwickler ab, mittels dessen sie erzeugt wurden, und der Farbstoff, welcher das Bild ausmacht, hat demnach sehr verschiedene Zusammensetzung. So werden die Bilder, welche mit Anilinsalzen entwickelt sind, sehr rasch durch die Sonnenstrahlen vernichtet, während diejenigen, welche das Paramidophenolchlorhydrat liefert, sich auffallend gut halten.

Es dürfte von Interesse sein, die Natur dieser Farbstoffe zu untersuchen und festzustellen, ob das Mangan sich in ihnen als Bestandtheil findet, oder aber ob das Manganoxydsalz nur dadurch wirkt, dass es an den zur Entwicklung verwendeten Stoff Sauerstoff abgibt.

Gebrüder Lumière liessen Paramidophenolchlorhydrat im Ueberschuss auf eine Lösung von milchsaurem Manganoxyd einwirken und erhielten eine braune, wenig lösliche Substanz, die ausgewaschen und

dann analysirt wurde. Dabei ergab sich, dass dieselbe kein Mangan enthielt und ihre Zusammensetzung eine rein organische war.

V. Wirkung des Sonnenspectrums auf lichtempfindliches Manganpapier.

Lässt man das Sonnenspectrum auf Papier, welches mit oxalsaurem Manganoxyd lichtempfindlich gemacht wurde, einwirken, so bemerkt man, dass das Maximum der Reduction zwischen der Fraunhofer'schen Linie *D* und *E* zwischen Gelb und Grün liegt. Bei sehr langer Belichtung erstreckt sich die Einwirkung auf den ganzen sichtbaren Theil des Spectrums. Die Curve, welche die spectrale Lichtwirkung darstellt, fällt sehr nahe mit derjenigen zusammen, welche der optischen Helligkeit entspricht. (A. und L. Lumière.)

VIERUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MITTELS COBALTSALZEN.

Das Cobalt gehört zur selben Gruppe von Metallen wie das Mangan und das Eisen, d. h. die Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen, welche diese Metalle mit anderen Elementen bilden, kommen einander sehr nahe. A. und L. Lumière zeigten,[1]) dass die Cobaltoxydsalze sich wie die Eisenoxyd- und Manganoxydsalze durch Einwirkung des Lichtes zu Oxydulsalzen reduciren lassen, und dass diese Reductionsfähigkeit zur Grundlage eines photographischen Verfahrens gemacht werden kann. Die grosse Unbeständigkeit der Cobaltoxydsalze, ihre rasche Zersetzung durch die Wärme und durch reducirende Substanzen, haben es verursacht, dass bisher die meisten von ihnen noch nicht isolirt worden sind. Wenn man nämlich versucht, die Cobaltoxyde in Säuren aufzulösen, so erhält man entweder Lösungen von Cobaltoxydsalzen, die sich ohne Reduction nicht eindampfen lassen, oder Cobaltoxydulsalze.

Jedoch gelang es Lumière, indem sie in der Kälte das käufliche Cobaltoxyd (resp. Cobaltsuperoxydhydrat) mit einer concentrirten Oxalsäure-Lösung behandelten, eine grüne Flüssigkeit zu gewinnen, welche eine Lösung von oxalsaurem Cobaltoxyd ist und hinlänglich beständig ist, um in der Photographie Verwendung zu finden. Am besten ist folgender Weg[2]) zur Darstellung der lichtempfindlichen Cobaltlösung:

Man schlägt ein Cobaltoxydulsalz mittels Natriumsuperoxyd nieder; das entstehende Cobaltoxydhydrat wird sorgfältig mit warmem Wasser ausgewaschen, dann gesammelt und kalt mit Oxalsäure in gesättigter Lösung behandelt. Die Reaction, welche bei einem Ueberschuss von Cobaltoxydhydrat vor sich gehen muss, kommt in einigen Stunden zum Abschluss und liefert eine grüne Lösung, welche zum Imprägniren gelatinirten Papieres verwendet wird. Dies Papier lässt man darauf im Dunkeln trocknen und exponirt dasselbe dann unter einem gewöhnlichen photographischen Negative dem Lichte. Die Reduction des

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1893. S. 60.

2) A. und L. Lumière (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 203).

[redacted]

Cobaltoxydsalzes geht sehr rasch vor sich, sie nimmt unter sonst gleichen Bedingungen nur einen kleinen Bruchtheil der Zeit in Anspruch, welche zur Herstellung positiver Bilder mittels Silbersalz nöthig ist.

Unter der Einwirkung der Lichtstrahlen geht das grüne Cobaltoxydsalz in das rosenrothe Cobaltoxydulsalz über.

I. Sichtbarmachen (Entwickeln) der Cobaltbilder mit Ferridcyankalium.

Durch geeignete Projection kann man das blasse Cobaltlichtbild sichtbar machen (entwickeln). Am besten entspricht rothes Blutlaugensalz (Ferridcyankalium), indem dasselbe nur mit den Cobaltoxydulsalzen einen rothen unlöslichen Niederschlag von Ferridcyan-Cobaltoxydul liefert, d. h. nur an den belichteten Stellen einen Niederschlag erzeugt. Man taucht also die Copie auf Cobaltpapier in eine 5 procentige Lösung von Ferridcyankalium und wäscht es darauf gehörig aus, um das nicht durch das Licht reducirte Cobaltoxydsalz und den Ueberschuss von Ferridcyankalium zu entfernen.

Das auf diese Weise erzeugte Bild ist blassroth und nicht sehr intensiv; sein Aussehen ist kein ansprechendes; es bedarf unbedingt einer Veränderung der Farbe und einer Verstärkung der Intensität des Bildes, zu welchem Zwecke dasselbe mittels einer Schwefel-Alkali-Verbindung behandelt wird, wodurch das Cobaltferridcyanür in das Sulfür übergeführt wird. Die Behandlung mittels eines Eisensalzes würde blaue Bilder ergeben haben; verwendete man Nickelsalze, so würde man rothe Bilder bekommen. Es scheint dieses Verfahren, vom Standpunkte des Practikers aus betrachtet, eine gewisse Bedeutung beizulegen zu sein, weil es vor den bisher gebräuchlichen Verfahren den Vorzug der Einfachheit hat, wenig Kosten macht und schnell sehr haltbare Bilder liefert; es ist aber für die practische Verwendung zu wenig ausgebildet (*Lumière*).

II. Entwickeln der Cobaltbilder mit organischen Substanzen.

Die Entwicklung der blassen Lichtbilder auf Cobaltpapier gelingt nach Art der *Manganbilder* (s. S. 546), jedoch verläuft der Process bei Cobalt viel schwieriger (Lumière).

Während nämlich die Manganoxydsalze stark oxydirend wirken, wodurch sie im Stande sind, mit einer grossen Zahl von organischen Stoffen, z. B. den Phenolen, Aminen, Amidophenolen u. s. w. Farbstoffe zu bilden, ist dies nicht in gleichem Masse bei dem Cobaltoxyd der Fall, welches die Fähigkeit, zu oxydieren, viel weniger aufweist.

A. und L. Lumière haben in dieser Richtung resultatlos Versuche mit einer bedeutenden Anzahl von Stoffen folgender Gruppen angestellt: Phenole und Amine (ein- und vielatomige, mit einfachen und zusammengesetztem Radical) nebst ihren Derivaten und Salzen; Amidophenole nebst ihren Derivaten und Salzen; Pyridinbasen und ihre Derivate; Leukobasen u. s. w.

Die Cobaltoxydbilder liessen sich nur mittels folgender Reagentien entwickeln und fixiren:

1. Hämotaoxylin. Dasselbe liefert ein veilchenblaues Bild, das bei Einwirkung von Salzsäure röthlich wird.

2. Benzidin, Tollidin und ihre Chlorhydrate; dieselben rufen, indem sie durch das Cobaltoxydsalz an den durch das Licht nicht reducirten Stellen oxydirt werden, intensiv blaue Färbung des Bildes hervor, welche durch Ammoniak in Braun, durch Salzsäure in Blassgelb übergefürt wird.

Diese Art der Bilderzeugung scheint jedoch ungünstiger zu sein, als die analoge mit Mangansalzen und wurde niemals in der Praxis verwendet.

III. Versuche mit anderen Cobaltsalzen.

Im „British Journ. of Phot.“ (6. Mai, 19. Aug. und 30. Sept. 1898; Phot. Corresp. 1898. S. 590; Der Photograph 1898. Nr. 24 und 37) wurden Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Cobaltcitrat, -tartrat, -gallat angestellt und zwar in anderer Richtung als bei den vorhin beschriebenen.

Zur Darstellung von Cobaltcitrat geht man aus von Cobaltoxydhydrat. Dieses wird hergestellt, indem man das im Handel erhältliche Cobaltnitrat oder Chlorid in Wasser löst und mit einer klaren Lösung von Chlorkalk in Wasser versetzt. Den ausfallenden braunen Niederschlag lässt man absetzen und zieht die überstehende Flüssigkeit ab, was man nach Ersatz des Wassers noch vier- bis fünfmal wiederholt. Das zuletzt zurückbleibende feuchte Cobaltoxydhydrat wird in eine Flasche gegeben und hält sich dort gut verkorkt Monate lang unverändert. Es dient als Ausgangspunkt zur Herstellung der verschiedenen Salze, von denen uns zuerst citronensaures Cobaltoxyd interessirt. Das Cobaltoxydhydrat löst sich in der Wärme leicht in Citronensäure zu einer fleischrothen Flüssigkeit auf. Im Dunkeln und bei Lichtabschluss lässt sich die Lösung unverändert aufbewahren. Sie lässt sich auch zu einer dickflüssigen zähen Masse ohne Zersetzung eindampfen. Auch nach Monaten gibt eine verdünnte reine Lösung noch die Reactionen eines Cobaltoxydsalzes, hingegen wird eine mit freier Säure oder einem Halogensalz versetzte Lösung schneller zu Cobaltoxydul reducirt. Bei längerem Aufbewahren gehen alle Cobaltoxydsalzlösungen in die betreffenden Oxydule über und zwar auch im Dunkeln.

[redacted]

Man stellt sich eine wässerige Lösung von 1 : 30 her und badet darin ungeleimtes Papier etwa 5 Minuten lang, lässt im Dunkeln trocknen und exponirt unter einem Negativ. Bei dem mehrfachen Wiederholen dieses Versuches, wobei das Belichten sowohl im Sonnenlicht wie im zerstreuten Tageslicht stattfand, und die Expositionen von fünf Minuten bis zu ebenso vielen Tagen dauerten, konnte kaum auch nur die leiseste Spur eines Bildes wahrgenommen werden. In einigen Fällen wurde constatirt, dass das Papier Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufgenommen hatte. Diese Eigenschaft besitzt das Salz aber an und für sich, sie ist keine Folge der Belichtung. Nun versuchte man, von dem exponirten Papier kleinere Proben mit folgenden wässerigen Lösungen zu entwickeln. Mit doppeltchromsaurem Kali, rothem Blutlaugensalz, verdünntem Ammoniak, gallussaurem Natron, Nitroprussidnatrium, salpetersaurem Blei und Rhodankalium, aber immer mit dem gleichen Misserfolg. Diese Ergebnisse waren nicht besonders ermuthigend und schienen fast darauf hinzudeuten, dass man Cobaltcitrat nicht zu den lichtempfindlichen Salzen zählen dürfte. Allein der letzte Versuch bewies das Gegentheil.

Ein Stück mit der Cobaltcitratlösung getränktes Papier wurde ziemlich lange dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, dann in eine wässerige Lösung von Rhodankalium gebracht und nach einer Viertelstunde in Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert war. Es erschien nun ein schwaches, aber bestimmtes Bild von blauer Farbe, das aber allmählich wieder verschwand in dem Masse die ganze Papieroberfläche die bläuliche Färbung annahm. Der Versuch, dasselbe Resultat oder ein besseres zu erhalten durch Vermischen einer Rhodankaliumlösung mit einigen Tropfen Salpetersäure gab selbst nach längerem Liegenlassen in dieser Lösung kein Bild.

Es scheint hiernach, als ob das Rhodansalz in der Weise auf das im Lichte reducirte Cobaltsalz wirkt, dass sich zuerst ein unsichtbares Sulfocyancobaltbild bildet, welches durch die Säure zu einem sichtbaren Bilde zersetzt wird.

Tränkt man Cobaltcitratpapier nach dem Trocknen mit 3procentiger Kaliumbichromatlösung, trocknet neuerdings und belichtet im Sonnenlichte, so entsteht nach beiläufig 5 Minuten ein Bild in schön blauer Farbe, welches bei weiterer Belichtung wieder verschwindet. Badet man Papier der Reihe nach in Cobaltcitrat-, gesättigter Bichromat- und dann in Natriumcarbonatlösung, so steigt die Empfindlichkeit. Versuche diese Bilder zu fixiren misslangen (Brit. Journ. Phot. 19. Aug. 1898; Der Photograph. 1898. Nr. 37. S. 148).

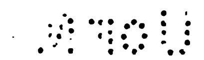
Cobalttartrat auf Arrowrootpapier ist lichtempfindlich. Wird das Papier unter einem Negativ während einer Stunde dem Lichte ausgesetzt,

dann in wässeriger Ferrocyankaliumlösung gebadet, so entsteht eine violett-graue allgemeine Färbung; nach dem Waschen und Trocknen ist die Farbe grün. Taucht man es dann in eine Lösung von Kaliumnitrit, welche mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht ist, so wird die Farbe purpurgrau und ein schwaches photographisches Bild erscheint. Gallussäure-Natriumacetat-Entwickler macht die Farbe dunkler grau. Ein anderer Versuch besteht darin, das Cobalttartratpapier 24 Stunden lang dem Sonnenspectrum auszusetzen, dann in Bleinitratlösung zu tauchen, worin kaum eine Aenderung sichtbar wird; dann fügt man allmählich Mercuronitrat zu, wonach ein gelblichbraunes Bild erscheint. Das Grün wirkt am stärksten, weniger Orange und Blau, ziemlich stark Roth.

Cobaltgallat (durch Auflösen von Cobalthydroxyd in wässeriger Gallussäure) auf Papier ist in trockenem Zustande lichtempfindlich und gibt nach zehnstündiger Belichtung in der Sonne ein schwaches bräunliches Bild.

Taucht man Papier in Cobaltcitratlösung, dann nach dem Trocknen in Cyankaliumlösung, so ist das getrocknete Papier lichtempfindlich. Es ändert sich allerdings selbst bei mehrstündiger Belichtung in der Sonne nicht sichtbar, aber Behandeln mit Binatriumarsenphosphat und etwas Ammoniak gibt eine Bildspur. Günstiger ist Cobaltsulfocyanid, welches durch Bestreichen von Papier mit Rhodanammonium, Trocknen, Behandeln mit Cobaltcitrat und neuerlichem Trocknen erhalten war; das Licht erzeugt ein schwaches röthliches Bild darauf. Im Spectrum wirkt Blau stark, Grün fast nicht, Orange aber wieder ziemlich stark. — Cobaltstannat ist schwach lichtempfindlich, ebenso Cobaltnitrit. (Brit. Journ. Phot. 1898. S. 659.)

Alle diese Methoden haben nur theoretisches Interesse; sie sind in ihrem gegenwärtigen Stadium zu unvollkommen, um praktisch verwendet werden zu können.



[redacted]

FÜNFUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT CERIUMSALZEN.

Unter den Ceriumsalzen lassen sich zwei Hauptreihen unterscheiden, einerseits die Ceriumoxydulsalze, welche sich vom Cersesquioxyd ($Ce_2 O_3$) ableiten, andererseits die Ceriumoxydsalze, welche dem Cerdioxyd ($Ce O_2$) entsprechen. Die ersteren sind überaus stabil, die Ceriumoxydsalze dagegen werden durch die schwachen Reductionsmittel auf ein Minimum (zu Oxydulsalzen) reducirt; einige der letzteren Salze, vor allem die organischen, zersetzen sich sogar sofort nach ihrer Bildung von selbst, so dass es bisher nicht möglich gewesen ist, sie zu isoliren. Der Umstand, dass die Ceriumoxydsalze sich so leicht reduciren lassen, gab A. und L. Lumière[1]) Veranlassung, die Einwirkung des Lichtes auf diese Stoffe zum Gegenstande ihrer Untersuchungen zu machen; die Einwirkung des Lichtes macht sich durch eine rasche Reduction dieser Salze geltend, welche als Ausgangspunkt für interessante photographische Verfahren dienen kann.

Von den anorganischen Salzen dieser Art, welche lichtempfindliche Schichten lieferten, sind hervorzuheben das schwefelsaure und das salpetersaure Ceriumoxyd, die man erhält, wenn man Ceriumoxydhydrat in Schwefelsäure bezw. Salpetersäure auflöst.

Mit Lösungen dieser Salze wird gelatinirtes Papier imprägnirt, welches durch Ceriumoxydsalze intensiv gelb wird. Dieses wird im Dunklen getrocknet. Unter einem Positiv dem Lichte ausgesetzt, zeigt sich, dass unter allen durchsichtigen Theilen des Clichès das Ceriumoxydsalz durch die Lichtstrahlen in das Ceriumoxydulsalz reducirt wurde; wobei das Papier sich in Folge dessen an diesen Stellen entfärbte; diese allmähliche Entfärbung gibt einen Anhalt, die Stärke der Einwirkung des Lichtes zu beurteilen und die letztere im geeigneten Augenblicke aufzuhalten.

Das so erhaltene Bild muss mittels eines Reagens behandelt werden, welches die Tonung des Ceriumoxydulsalzes von dem Ceriumoxydsalz derart ermöglicht, dass das Bild schärfer gemacht und fixirt wird. Behandelt

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 201.

man die mittels der Ceriumsalze erhaltenen Bilder in derselben Weise wie Manganbilder (s. S. 539) mit organischen Entwickler-Substanzen, so werden an denjenigen Stellen, wo das Ceriumoxydsalz nicht durch das Licht reducirt worden ist, durch Oxydation Farbstoffe gebildet und fixirt; man braucht nur noch durch Auswaschen den Ueberschuss des Reagens sowie des Ceriumoxydsalzes zu entfernen, um ein endgiltig fixirtes Bild zu erhalten. Von Wichtigkeit ist, dass der entstandene Farbstoff unlöslich ist, damit er nicht weggewaschen werden kann.

Indem A. und L. Lumière vergleichsweise die Einwirkung der Ceriumoxydsalze mit denen der Eisenoxyd-, Cobaltoxyd- und Manganoxydsalze auf eine grosse Zahl von Körpern aus der aromatischen Reihe feststellten, um zu einem Urteil über ihre Anwendbarkeit für photographische Zwecke zu gelangen, haben sie gefunden, dass die Ceriumoxydsalze Farben-Reactionen in viel grösserer Zahl als die übrigen Salze liefern.

Von den besonders charakteristischen Reactionen mögen die folgenden hier Erwähnung finden:

In saurer Lösung erhält man bei Anwendung von Phenol graue Bilder; grüne bei Benutzung von Anilinsalzen; blaue mittels α-Naphtylamin; braune durch Amidobenzoësäure; rothe durch Anwendung von Parasulfanilsäure und grüne bei Benutzung der Orthotoluidinsalze u. s. w. Arbeitet man mit ammonikalischer Lösung, so treten in den Bildern andere Farben auf, z. B. erhält man mittels Anilin violette, mit Naphtylamin rothe Bilder u. s. w.

Die mit Ceriumoxydsalzen präparirten photographischen Papiere zeigen eine merklich stärkere Lichtempfindlichkeit als die mit Eisenoxyd- und Manganoxydsalzen präparirten. Da der Preis der Ceriumpräparate in den letzten Jahren sehr bedeutend gesunken ist, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sie eine photographische Verwendung finden können.

[redacted]

SECHSUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT VANADIUM- UND MOLYBDÄN-SALZEN.

Die Salze des Vanadiums sind zum Theile lichtempfindlich und wurden theils als Zusätze zu lichtempfindlichen Chromsalzen (s. S. 273), theils für sich allein zu photographischen Copirverfahren versucht, vorläufig mit wenig Erfolg.

Vanadinsaures Ammoniak gibt auf ungeleimtem Papier nach mehrtägiger Belichtung unter einem Negativ ein schwach blaues Positiv; geleimtes Papier verhält sich ungünstiger. Molybdänsaures Ammoniak copirt auf Papier, namentlich bei Gegenwart organischer Säuren kräftig blau aus, aber das blaugefärbte Product löst sich beim Waschen mit Wasser ebenso wie das unblichtete (Liesegang[1]).

Die lichtempfindlichsten Vanadiumsalze erhält man nach August und Louis Lumière[2]), wenn man von der vanadigen Säure ausgeht, welche man durch Calciniren von vanadinsaurem Ammoniak oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Salz erhalten hat. Behandelt man in der Kälte die vanadige Säure mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine rothe Lösung von Vanadiumchlorür; dieselbe wird beim Verdünnen mit Wasser (dagegen viel weniger durch eine Mischung von Wasser und Alkohol) zersetzt, soll also vor der Verwendung nicht verdünnt werden. Imprägnirt man damit ein gelatinirtes Papier und belichtet es unter einem Positiv, so erhält man rasch eine undeutliche Lichtbildung (Reductionserscheinung), welche man mit Hilfe von aromatischen Aminen verstärken und fixiren kann nach der für die Mangansalze (auf S. 546) angegebenen Methode.

Das phosphorsaure Vanadiumsalz, welches man durch Erhitzen von vanadiger Säure mit phosphoriger Säure auf etwa 150 Grad erhält,

1) Liesegang, Phot. Archiv. 1893. S. 180 und 209; Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 50.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1895. S. 65.

zersetzt sich weniger leicht unter dem Einflusse des Wassers als da: Chlorür, ist aber auch weniger lichtempfindlich (Lumière).

Das weinsaure Kalium-Vanadiumsalz, welches man durcl Schütteln von Vanadiumpentoxyd ($Va_2 O_5$) mit einer kalten Lösung vor Kaliumbitartrat (doppelt weinsaures Kali) erhält, bildet eine gelbe Lösung dieselbe macht damit imprägnirtes Papier sehr lichtempfindlich.

Die Farbenreactionen, welche man mit allen diesen Präparaten erhält, sind aber viel schwächer als diejenigen mit Mangansalzen, was der relativ schwachen oxydirenden Wirkung der Vanadiumsalze zuzuschreiben ist (Lumière).

[redacted]

SIEBENUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT BLEI- UND ZINNSALZEN.

I. Copirverfahren mit Bleisalzen.

Jodblei verliert im Lichte Jod und färbt beigemengte Stärke blau (s. Bd. I. Abth. II. S. 171). Auf Grund dieser viele Jahre lang bekannten Reaction suchte man ein Copirverfahren zu gründen (Brit. Journ. Phot. 1891. S. 613; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 442); in der That ist das Jodblei-Stärkepapier in hohem Grade lichtempfindlich, gibt jedoch nur matte Copien, deren Bildsubstanz (Jodstärke) sehr vergänglich ist (Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 442).

Zur Herstellung solcher Bleicopien kann man folgendermassen vorgehen: Man lässt Papier auf einer Lösung von 150 g Bleiacetat, $2^1/_2$ g Essigsäure und 450 ccm Wasser schwimmen (5 Minuten), trocknet und sensibilisirt auf einer Jodkaliumlösung (1 : 3). Es wird gelbes Jodblei (PbJ_2) gebildet. Nach dem Trocknen wird das Papier wieder schwach angefeuchtet und unter einem Negativ 5 — 60 Secunden im Sonnenlicht copirt. Es entsteht ein grünes Bild auf gelbem Grunde, welches nach dem Baden in einer gesättigten Lösung von Chlorammonium (durch Entfernung des gelben Jodbleies) blau auf weissem Grunde erscheint. Der Versuch gelingt am besten, wenn das Papier mit Stärkekleister vorpräparirt war. Das blaue Lichtbild verschwindet beim Behandeln mit Natriumsulfit oder Ammoniak, sowie auch freiwillig beim längeren Liegen an der Luft.

Die blaue Bildsubstanz ist nämlich Jodstärke, welche durch Abspalten von Jod aus dem Jodblei im Lichte und dessen Einwirkung auf die im Papier enthaltene Stärke entsteht. Jodstärke ist bekanntlich ein unbeständiges Product, weshalb diese Copirmethode keinen praktischen Werth besitzt.

II. Copirverfahren mit Zinnsalzen.

Einige Zinnoxydulsalze (Stannosalze) sind in Gemischen mit organischen Substanzen auf Papier lichtempfindlich, indem sie unter

dem Einflusse des Lichtes oxydirt (nicht reducirt) werden. R. E. Liesegang[1]) beschrieb die Anwendung dieser Reaction zu Copirverfahren: Tränkt man geleimtes Papier mit einer wässerigen Lösung von Zinnbromür, lässt im Dunklen trocknen, belichtet das Papier zehn Minuten lang im Sonnenlichte unter einem Negativ, so erscheint keine sichtbare Veränderung. Legt man es aber in eine wässerige Lösung von Silbernitrat, so färben sich die unbelichteten Stellen sofort tief braun, während die belichteten rein weiss bleiben. Auch mit Platin-, Palladium-, Goldsalzen lässt sich das Bild entwickeln; molybdänsaures Ammoniak gibt ein blaues Bild. Alle diese Reactionen beruhen auf der Umwandlung des reducirend wirkenden Zinnoxydulsalzes in nicht reducirend wirkendes Oxydsalz.

Die Lichtempfindlichkeit des Zinnbromürpapieres kann (nach Liesegang) durch Zusatz von Ameisensäure, Milchsäure, arsenigsaurem Natron erhöht werden. Oxalsäure und Oxalate zerstören aber die Lichtempfindlichkeit. Die Zinnoxydulsalze vieler organischer Säuren verhalten sich auf Papier analog wie das Bromür. Zinnchlorür dagegen ist unempfindlich.

Die lichtempfindlichen Zinnpapiere lassen sich mit salzsaurem *p*-Amidophenol (analog wie Manganpapiere, S. 546) mit braunrother Farbe entwickeln. Unter einem Negativ entwickelt sich ein positives Bild, weil die belichteten Stellen (welche Oxyd bildeten) die Farbstoffbildung veranlassen, während bei den Mangan-, Cobalt-, Cersalzen unter einem Negativ ein negatives Bild entsteht (s. d.).

Die Copirverfahren mit Zinnsalzen sind gegenwärtig viel zu unvollkommen, um praktisch verwendet werden zu können.

---

1) Phot. Archiv 1893. S. 243. Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 51.

[redacted]

ACHTUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.[1]

COPIRVERFAHREN MITTELS DIAZOVERBINDUNGEN.

(Das Feer'sche Verfahren, der Primulin-Pocess und das Verfahren von Andresen.)

In der ersten Hälfte dieses Jahrzehnts sind in schneller Aufeinanderfolge drei interessante Copirverfahren ohne Silbersalze bekannt geworden, deren gemeinsames Princip die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen und deren Combinirbarkeit mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen bildet. Die Abweichungen, welche diese drei Verfahren unter sich zeigen und dieselben als durchaus selbstständige erscheinen lassen, gehen aus folgender Charakteristik hervor.

a) Das Feer'sche Verfahren beruht darauf, dass diazosulfosaure Salze ($R - N = N - SO_3 Na$) durch das Licht in eine kuppelungsfähige Form der zu Grunde liegenden Diazoverbindung übergehen und mit gleichzeitig anwesendem Phenolalkali resp. salzsaurem oder freiem aromatischen Amin unter Bildung von Azofarbstoffen in Reaction treten. Wie bei den meisten Copirprocessen entsteht daher nach einem Negetiv ein Positiv.

b) Der Primulin-Process dagegen beruht darauf, dass die Diazoverbindungen durch Belichtung zerstört, resp. so verändert werden, dass sie die Fähigkeit, sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen zu vereinigen, verlieren. Unter einer Matrize belichtet, kann daher der unveränderte Rest der Diazoverbindung durch Vereinigung mit einem Phenol oder Amin zur Bilderzeugung verwendet werden. Man erhält auf diese Weise nach einem Positiv wieder ein Positiv.

c) Andresen's Verfahren endlich beruht darauf, dass aus vielen Diazoverbindungen durch Belichtung das zugehörige Phenol gebildet wird, und dieses durch Vereinigung mit einer Diazoverbindung zur Bilderzeugung verwendet werden kann. Nach einem Negativ wird daher ein Positiv gewonnen.

---

1) Dieses Capitel wurde von Herrn Dr. M. Andresen in Berlin bearbeitet.

Zu einer praktischen Bedeutung ist bisher keins der drei Verfahren gelangt, was zum Theil darin begründet sein dürfte, dass diese Processe im Allgemeinen Mangel leiden an tieferen Tönen, und dass es andererseits schwer ist, Bilder mit reinen Weissen zu erhalten.

I. Das Feer'sche Verfahren.[1])

Das von Dr. Adolf Feer erfundene Verfahren zur Erzeugung von farbigen Bildern (D. R. P. Nr. 53455) vom 5. December 1889) wird ausgeführt, indem man Papier oder Gewebe mit einer verdünnten molekularen Mischung eines diazosulfosauren Salzes (z. B. des Anilins, des Amidoazobenzols, des Benzidins und ihrer Homologen) und Phenolalkalis (z. B. Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol) oder salzsauren oder freien Amins (Anilin, Naphtylamin, Phenylendiamin und Homologe) imprägnirt, das Papier oder Gewebe hierauf im Dunkeln trocknet und dasselbe dann, von einem Negativ bedeckt, ca. 5 Minuten lang dem Sonnenlicht oder dem elektrischen Licht aussetzt. Dadurch bildet sich an den belichteten Stellen der unlösliche Azofarbstoff, während an den durch die dunklen Partien des Negativs geschützten Stellen die Präparation in ihrem ursprünglichen Zustande der Farblosigkeit und Löslichkeit verbleibt. Hiermit ist das Bild entwickelt. Nach der Exposition wird mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure gewaschen, wodurch die an den unter dem Negativ unbelichtet gewesenen Stellen unveränderte Präparation durch Lösung entfernt wird. Hiermit ist das Bild fixirt und der Abzug nach dem Trocknen fertig.

Nachstehend seien einige Mischungen angeführt, mit denen das Papier oder Gewebe behandelt wird.

I. 25 g toluoldiazosulfosaures Natron,
25 g β-Naphtol,
8 g Aetznatron,
1000 ccm Wasser.

II. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron,
20 g μ-Phenylendiamin,
1000 ccm Wasser.

III. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron,
22 g Resorcin,
16 g Aetznatron,
1000 ccm Wasser.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1891. S. 529.

[redacted]

II. Der Primulin-Process.[1])

Der von Green, Cross und Bevan erfundene Primulin-Process (D.R.P. Nr. 56606 vom 2. September 1890) geht in erster Linie von dem durch Green zuerst dargestellten Primulin aus. Letzteres ist ein wasserlöslicher gelber Farbstoff, welcher sich nach Art der sog. substantiven Baumwollfarbstoffe ohne Beize auf Papier oder Baumwollgeweben fixiren lässt. Werden derartig gelbgefärbte Materialien der Einwirkung wässeriger salpetriger Säure ausgesetzt, so erfolgt alsbald die Bildung der Diazoverbindung des Primulins auf der Fasser. Die Lichtempfindlichkeit dieser Diazoverbindung ist es nun, welche dem Verfahren zu Grunde liegt. Unter einem Positiv dem Lichte ausgesetzt, verlieren die den Lichtern des Positivs entsprechenden Partien der Diazoverbindung die Fähigkeit, sich bei der Behandlung mit Lösungen von Phenolen oder Aminen zu färben. Man erhält aus diesem Grunde nach einem Positiv wieder ein Positiv. Durch Andresen wurde der Primulin-Process erweitert[2]), indem er fand, dass alle Diazoverbindungen sich mehr oder weniger schnell im Licht zersetzen, und dass insbesondere die sog. Tetrazoverbindungen (aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilben u. s. w.) sehr lichtempfindlich sind und in dieser Hinsicht sogar das Primulin zum Theil übertreffen und vor diesem insbesondere den Vorzug haben, Bilder mit wesentlich besseren Weissen zu liefern.

Zur Ausführung des Primulinverfahrens löst man 10 g Primulin in 300 ccm heissem Wasser und filtrirt. Hierauf legt man entsprechend zugeschnittene Stücke Leinen oder Baumwollgewebe in die noch lauwarme Flüssigkeit und bewegt die Schale während 10 Minuten. Die Färbung ist dann vollendet. Man wäscht nun sorgfältig in Wasser und taucht darauf einzeln in folgende Diazotirungsflüssigkeit:

Käufliches Natriumnitrit	6,6 g
Salzsäure	15 ccm
Wasser	1000 ccm

Man trocknet im Dunkeln und belichtet unter einem Diapositiv. Letzteres muss zweckmässig recht kräftig sein. Nach vollendetem Copiren wird energisch gewaschen und dann mit einem der folgenden Entwickler behandelt:

für Roth:

β-Naphtol	3 g
Aetznatron	4 g
Wasser	300 ccm

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 458.

2) Eder's Jahrbuch für 1896. S. 261. Photographische Correspondenz. Juniheft 1895.

Zu einer praktischen Bedeutung ist bisher keins der drei Verfahren gelangt, was zum Theil darin begründet sein dürfte, dass diese Processe im Allgemeinen Mangel leiden an tieferen Tönen, und dass es andererseits schwer ist, Bilder mit reinen Weissen zu erhalten.

I. Das Feer'sche Verfahren.[1])

Das von Dr. Adolf Feer erfundene Verfahren zur Erzeugung von farbigen Bildern (D. R. P. Nr. 53455) vom 5. December 1889) wird ausgeführt, indem man Papier oder Gewebe mit einer verdünnten molekularen Mischung eines diazosulfosauren Salzes (z. B. des Anilins, des Amidoazobenzols, des Benzidins und ihrer Homologen) und Phenolalkalis (z. B. Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol) oder salzsauren oder freien Amins (Anilin, Naphtylamin, Phenylendiamin und Homologe) imprägnirt, das Papier oder Gewebe hierauf im Dunkeln trocknet und dasselbe dann, von einem Negativ bedeckt, ca. 5 Minuten lang dem Sonnenlicht oder dem elektrischen Licht aussetzt. Dadurch bildet sich an den belichteten Stellen der unlösliche Azofarbstoff, während an den durch die dunklen Partien des Negativs geschützten Stellen die Präparation in ihrem ursprünglichen Zustande der Farblosigkeit und Löslichkeit verbleibt. Hiermit ist das Bild entwickelt. Nach der Exposition wird mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure gewaschen, wodurch die an den unter dem Negativ unbelichtet gewesenen Stellen unveränderte Präparation durch Lösung entfernt wird. Hiermit ist das Bild fixirt und der Abzug nach dem Trocknen fertig.

Nachstehend seien einige Mischungen angeführt, mit denen das Papier oder Gewebe behandelt wird.

I. 25 g toluoldiazosulfosaures Natron,
25 g β-Naphtol,
8 g Aetznatron,
1000 ccm Wasser.

II. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron,
20 g μ-Phenylendiamin,
1000 ccm Wasser.

III. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron,
22 g Resorcin,
16 g Aetznatron,
1000 ccm Wasser.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1891. S. 529.

[redacted]

II. Der Primulin-Process.[1])

Der von Green, Cross und Bevan erfundene Primulin-Process (D. R. P. Nr. 56606 vom 2. September 1890) geht in erster Linie von dem durch Green zuerst dargestellten Primulin aus. Letzteres ist ein wasserlöslicher gelber Farbstoff, welcher sich nach Art der sog. substantiven Baumwollfarbstoffe ohne Beize auf Papier oder Baumwollgeweben fixiren lässt. Werden derartig gelbgefärbte Materialien der Einwirkung wässeriger salpetriger Säure ausgesetzt, so erfolgt alsbald die Bildung der Diazoverbindung des Primulins auf der Fasser. Die Lichtempfindlichkeit dieser Diazoverbindung ist es nun, welche dem Verfahren zu Grunde liegt. Unter einem Positiv dem Lichte ausgesetzt, verlieren die den Lichtern des Positivs entsprechenden Partien der Diazoverbindung die Fähigkeit, sich bei der Behandlung mit Lösungen von Phenolen oder Aminen zu färben. Man erhält aus diesem Grunde nach einem Positiv wieder ein Positiv. Durch Andresen wurde der Primulin-Process erweitert[2]), indem er fand, dass alle Diazoverbindungen sich mehr oder weniger schnell im Licht zersetzen, und dass insbesondere die sog. Tetrazoverbindungen (aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilben u. s. w.) sehr lichtempfindlich sind und in dieser Hinsicht sogar das Primulin zum Theil übertreffen und vor diesem insbesondere den Vorzug haben, Bilder mit wesentlich besseren Weissen zu liefern.

Zur Ausführung des Primulinverfahrens löst man 10 g Primulin in 300 ccm heissem Wasser und filtrirt. Hierauf legt man entsprechend zugeschnittene Stücke Leinen oder Baumwollgewebe in die noch lauwarme Flüssigkeit und bewegt die Schale während 10 Minuten. Die Färbung ist dann vollendet. Man wäscht nun sorgfältig in Wasser und taucht darauf einzeln in folgende Diazotirungsflüssigkeit:

Käufliches Natriumnitrit	6,6 g
Salzsäure	15 ccm
Wasser	1000 ccm

Man trocknet im Dunkeln und belichtet unter einem Diapositiv. Letzteres muss zweckmässig recht kräftig sein. Nach vollendetem Copiren wird energisch gewaschen und dann mit einem der folgenden Entwickler behandelt:

für Roth:

β-Naphtol	3 g
Aetznatron	4 g
Wasser	300 ccm

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 458.

2) Eder's Jahrbuch für 1896. S. 261. Photographische Correspondenz. Juniheft 1895.

Zu einer praktischen Bedeutung ist bisher keins der drei Verfahren gelangt, was zum Theil darin begründet sein dürfte, dass diese Processe im Allgemeinen Mangel leiden an tieferen Tönen, und dass es andererseits schwer ist, Bilder mit reinen Weissen zu erhalten.

I. Das Feer'sche Verfahren.[1])

Das von Dr. Adolf Feer erfundene Verfahren zur Erzeugung von farbigen Bildern (D. R. P. Nr. 53455) vom 5. December 1889) wird ausgeführt, indem man Papier oder Gewebe mit einer verdünnten molekularen Mischung eines diazosulfosauren Salzes (z. B. des Anilins, des Amidoazobenzols, des Benzidins und ihrer Homologen) und Phenolalkalis (z. B. Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol) oder salzsauren oder freien Amins (Anilin, Naphtylamin, Phenylendiamin und Homologe) imprägnirt, das Papier oder Gewebe hierauf im Dunkeln trocknet und dasselbe dann, von einem Negativ bedeckt, ca. 5 Minuten lang dem Sonnenlicht oder dem elektrischen Licht aussetzt. Dadurch bildet sich an den belichteten Stellen der unlösliche Azofarbstoff, während an den durch die dunklen Partien des Negativs geschützten Stellen die Präparation in ihrem ursprünglichen Zustande der Farblosigkeit und Löslichkeit verbleibt. Hiermit ist das Bild entwickelt. Nach der Exposition wird mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure gewaschen, wodurch die an den unter dem Negativ unbelichtet gewesenen Stellen unveränderte Präparation durch Lösung entfernt wird. Hiermit ist das Bild fixirt und der Abzug nach dem Trocknen fertig.

Nachstehend seien einige Mischungen angeführt, mit denen das Papier oder Gewebe behandelt wird.

I. 25 g toluoldiazosulfosaures Natron,
25 g β-Naphtol,
8 g Aetznatron,
1000 ccm Wasser.

II. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron,
20 g μ-Phenylendiamin,
1000 ccm Wasser.

III. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron,
22 g Resorcin,
16 g Aetznatron,
1000 ccm Wasser.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1891. S. 529.

II. Der Primulin-Process.[1])

Der von Green, Cross und Bevan erfundene Primulin-Process (D. R. P. Nr. 56606 vom 2. September 1890) geht in erster Linie von dem durch Green zuerst dargestellten Primulin aus. Letzteres ist ein wasserlöslicher gelber Farbstoff, welcher sich nach Art der sog. substantiven Baumwollfarbstoffe ohne Beize auf Papier oder Baumwollgeweben fixiren lässt. Werden derartig gelbgefärbte Materialien der Einwirkung wässeriger salpetriger Säure ausgesetzt, so erfolgt alsbald die Bildung der Diazoverbindung des Primulins auf der Fasser. Die Lichtempfindlichkeit dieser Diazoverbindung ist es nun, welche dem Verfahren zu Grunde liegt. Unter einem Positiv dem Lichte ausgesetzt, verlieren die den Lichtern des Positivs entsprechenden Partien der Diazoverbindung die Fähigkeit, sich bei der Behandlung mit Lösungen von Phenolen oder Aminen zu färben. Man erhält aus diesem Grunde nach einem Positiv wieder ein Positiv. Durch Andresen wurde der Primulin-Process erweitert[2]), indem er fand, dass alle Diazoverbindungen sich mehr oder weniger schnell im Licht zersetzen, und dass insbesondere die sog. Tetrazoverbindungen (aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilben u. s. w.) sehr lichtempfindlich sind und in dieser Hinsicht sogar das Primulin zum Theil übertreffen und vor diesem insbesondere den Vorzug haben, Bilder mit wesentlich besseren Weissen zu liefern.

Zur Ausführung des Primulinverfahrens löst man 10 g Primulin in 300 ccm heissem Wasser und filtrirt. Hierauf legt man entsprechend zugeschnittene Stücke Leinen oder Baumwollgewebe in die noch lauwarme Flüssigkeit und bewegt die Schale während 10 Minuten. Die Färbung ist dann vollendet. Man wäscht nun sorgfältig in Wasser und taucht darauf einzeln in folgende Diazotirungsflüssigkeit:

Käufliches Natriumnitrit . . . . . 6,6 g
Salzsäure . . . . 15 ccm
Wasser . . . . 1000 ccm

Man trocknet im Dunkeln und belichtet unter einem Diapositiv. Letzteres muss zweckmässig recht kräftig sein. Nach vollendetem Copiren wird energisch gewaschen und dann mit einem der folgenden Entwickler behandelt:

für Roth:

β-Naphtol . . . . 3 g
Aetznatron . . . . 4 g
Wasser . . . . 300 ccm

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 458.

2) Eder's Jahrbuch für 1896. S. 261. Photographische Correspondenz. Juniheft 1895.

braungelb. An diesen wird das Papier ganz durchscheinend, indem die Flüssigkeit bedeutend rascher durchdringt.

Beide Phänomene müssen bei der Papierprüfung berücksichtigt werden, da sie sonst leicht Anlass zu Täuschungen bezüglich des Holzschliffgehaltes und der Leimung geben könnten. Bereits Herzberg hatte 1890 auf diesen Einfluss des Lichtes auf die Leimung aufmerksam gemacht (Phot. Archiv 1890. S. 25). Auf gut geleimtem Papiere, welches einige Monate dem directen Sonnenlichte ausgesetzt war, flossen frische Tintenstriche aus, was auf eine Verminderung der Leimung hindeutete.

Reines *p*-Amidophenol entwickelt ein viel schwächeres gelbes Bild als das alkalische. Mit Diamidophenol entsteht ein ziemlich kräftiges braungelbes.

Liesegang glaubt annehmen zu dürfen, dass die Lichtempfindlichkeit des reinen Papieres einer Eigenthümlichkeit seiner Leimung zuzuschreiben ist. Steinbachpapier ist im Stoff, also mit Harzseife geleimt. Ungeleimtes (Fliess-) Papier, welches zur Hälfte zwei Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen war, blieb bei der Behandlung mit alkoholischem Pyrogallol vollkommen farblos; ebensowenig lässt sich auf einem solchen ungeleimten Papiere mit Silbernitrat ein Bild entwickeln. Zur Bestimmung äusserst geringer chemischer Veränderungen wandte Liesegang die Reaction mit nascirendem Silber an, indem er das halbbelichtete und dann gesilberte Papier mit einer alkoholischen Gallussäurelösung übergoss; es färbten sich die unbelichteten Theile sofort intensiv braungelb, während die belichteten vollkommen farblos blieben.

Dieses Verhalten des Papieres kann zu Täuschungen bei der Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Präparaten auf Papier Veranlassung geben und muss bei Versuchen dieser Art berücksichtigt werden.

[redacted]

ACHTZIGSTES CAPITEL.

ÜBERTRAGUNG VON ZEICHNUNGEN U. S. W. MITTELS JOD-, SCHWEFEL-, PHOSPHOR-, QUECKSILBER- UND ANDEREN DÄMPFEN.

Obschon die in diesem Capitel beschriebenen Proceduren mit einer Lichtwirkung unmittelbar nicht zusammenhängen, so stehen sie dennoch in naher Beziehung zu den Moser'schen Hauchbildern (s. Bd. I, Abth. I, S. 182) einerseits und den Daguerreotypen und verwandten Methoden andererseits.

Am 25. October 1847 legte Niepce de St. Victor der Pariser Academie eine Abhandlung über „Uebertragung von Zeichnungen jeder Art mit Jod-, Schwefel-, Phosphor-Dämpfen u. s. w." vor. Er beschrieb die merkwürdige Eigenschaft der Joddämpfe, sich vorzüglich an den schwarzen Partien einer Zeichnung, eines Kupferstiches oder einer gedruckten Schrift[1]) zu verdichten. Setzt man ein bedrucktes Blatt durch 10 Minuten (bei 15—20 Grad C.) den Dämpfen von Jod aus, legt es alsdann auf ein mit Stärkeüberzug versehenes und mit schwefelsäurehaltigem Wasser befeuchtetes Papier, so wird ein deutliches Bild von blauer Jodstärke von ausserordentlicher Reinheit erhalten, die aber beim Trocknen mit der Zeit verschwindet[2]). Von demselben Blatte kann man mehrere Abzüge machen und die letzten sind immer die schärfsten. Deckt man eine Stelle der Zeichnung mit Gummi arabicum, so nimmt sie kein Jod auf. Man kann auch Kupferstiche mit demselben Process auf Milchglas u. s. w. übertragen. (Sowohl das bedruckte Papier als das Jod sollen trocken sein.)

Wie Niepce am 28. März 1853 der Pariser Academie mittheilte, können diese mittels Joddampf übertragenen Bilder haltbar gemacht

---

1) Einerlei ob die Tinte fett oder wässerig ist. — Am leichtesten nehmen die schwarzen Striche das Jod auf, wenn man die Zeichnung vor dem Jodiren einige Minuten durch ammoniakalisches, dann mit Schwefel- oder Salzsäure leicht angesäuertes Wasser zieht und trocknet.

2) Eine Schicht Firniss dient als Schutz.

werden, wenn man sie in Silbernitrat taucht, wo die Jodstärke Jodsilber bildet, welches nach kurzer Belichtung mittels Gallussäure oder Pyrogallussäure geschwärzt wird.

Die den Joddämpfen ausgesetzten Zeichnungen können auch auf metallische Silberplatten angepresst werden (5—6 Minuten), setzt man dann die Platte Quecksilberdämpfen aus, so erhält man ein der Daguerreotypie ähnliches Bild. — Bei Uebertragung auf Kupferplatten verfährt man ebenso, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Kupferplatte nach Vollendung der Copie nicht Quecksilberdämpfen, sondern den Dämpfen von auf 40—50 Grad C. erwärmtem Ammoniak ausgesetzt wird (2—3 Minuten); das Bild erscheint schwarz und widersteht der Reibung gut.

Auch auf Eisen, Blei und Zinn lassen sich durch das angeführte Verfahren Bilder hervorbringen, jedoch gelang Niepce die Fixirung nicht.

Eine zweite merkwürdige Eigenschaft des Jod besteht darin, dass sich seine Dämpfe an allen hervorspringenden Punkten und Kanten eines Körpers anhängen, z. B. lassen sich trockene Stempel vollkommen hiermit abformen.

Taucht man einen Kupferstich mehrere Minuten in Jodwasser und wäscht mit reinem Wasser ab, so gibt er auf Stärkepapier einen scharfen Abdruck, genau so wie nach dem Dämpfen mit Jod. Ein jodirter Kupferstich zwischen zwei Metallplatten gelegt, gibt auf beiden Platten eine Copie.

Aehnlich wie Jod verhalten sich Chlorgas (schwächer als Joddampf), Dämpfe von Phosphor, Salpetersäure, verbrennender Schwefel. — Ein Kupferstich, der den Dämpfen von langsam verbrennendem Phosphor ausgesetzt wird, lässt sich leicht auf eine Kupferplatte übertragen, nur muss man die Platte zum Hervorrufen des Bildes bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakdämpfen aussetzen, da unmittelbar nach dem Abnehmen des Originals kein Bild sichtbar ist. Arbeitet man mit einer Silberplatte, so muss man Quecksilberdämpfe benutzen.

Wie Jod und Phosphor, so hängen sich auch Schwefeldämpfe vorzugsweise an den schwarzen Stellen einer Zeichnung fest. Erhitzt man den Schwefel nahe zum Entzünden, und setzt den sich entwickelnden Dämpfen einen Kupferstich ca. 5 Minuten aus, presst ihn (10 Minuten) auf eine Kupferplatte, so entsteht eine sehr scharfe haltbare Copie. Dies ebenso leichte als wichtige Experiment ist besonders zu beachten, weil die durch Schwefeldampf hervorgebrachte Zeichnung dem Scheidewasser widersteht; jedoch bietet sie keinen gehörigen Widerstand für das Einätzen der Zeichnung.

[redacted]

Auripigment (Schwefelarsen) wirkt wie Arsen. Quecksilberchlorid gibt ein positives Bild, wenn man die Zeichnung auf Kupfer überträgt. Setzt man die Platte Ammoniakdämpfen aus, so erscheint das Bild besser und ist fixirt.

Salpetersäure und Salzsäure-Dämpfe äussern eine dem Jod entgegengesetzte Wirkung bei ihrer Einwirkung auf bedruckte Blätter.

Aehnlich wie gegen Joddämpfe verhalten sich Kupferstiche, Lithographien u. s. w. gegen Dämpfe von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Diese condensiren sich an den bedruckten Stellen und können auf ein mit Bleisalzen getränktes Papier übertragen werden (Gérardin[1]).

Merget benutzte die Beobachtung, dass Quecksilberdämpfe ein mit Silber-, Gold- oder Palladium-, Platin- oder Iridiumlösungen imprägnirtes Papier (unter Ausscheidung von metallischem Silber) schwärzen, zur Herstellung von Pausen nach Zeichnungen. Wird ein positives photographisches Silberbild (Glasdiapositiv oder Papierbild) Quecksilberdämpfen ausgesetzt, so amalgamirt sich an den Bildstellen das metallische Silber mit dem Quecksilber; presst man ein mit Edelmetallsalzen (z. B. ammoniakalischer Silberlösung) imprägnirtes Papier an dieses amalgamirte Silberbild, so wird am Papier metallisches Silber (resp. Gold, Platin) durch das allmählich wieder entweichende Quecksilber reducirt und es entsteht eine Copie[2]).

Merget[3]) versuchte (1873) auch Platinbilder auf indirectem Wege mittels Eisensalzen herzustellen.

Er benutzte zu seinen Versuchen Lösungen von Platinchlorid mit Eisenchlorid und Weinsäure; damit präparirtes Papier gab, unter einem Negative der Lichtwirkung ausgesetzt, weisse Ferrochloridbilder auf gelbem Grunde. Das zerfliessliche Ferrochlorid zog Feuchtigkeit aus der Luft an und sollte in diesem Zustande bei gleichzeitiger Einwirkung von Quecksilberdämpfen die Reduction des Platins vollführen. Die auf diese Weise erhaltenen Bilder wusch er zur Entfernung der Eisensalze mit schwach angesäuertem Wasser.

Ausser den Quecksilberdämpfen wendete Merget bei seinen Versuchen auch Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Joddämpfe als Entwickler an. Die Bedingungen des Erfolges liegen übrigens nach Merget nicht nur in der mehr oder minder glücklichen Wahl der empfindlichen

1) Horn's Phot. Journ. Bd. 7, S. 87 und 94. Kreutzer's Jahresber. für Photogr. f. 1857. S. 492.

2) Phot. Corresp. 1872. S. 83.

3) Phot. Corresp. 1873. Bd. 10, S. 105. Pizzighelli und Hübl, Platinotypie. 1883. S. 16.

Substanzen, sondern auch in der gehörigen Präparirung und in der physikalischen Eigenschaft der empfindlichen Schichten.

Sollen Abdrücke durch directe oder indirecte Reduction der Salze von Edelmetallen hergestellt werden, so hängt, nach Merget, die Kraft des Farbentones auch wesentlich von dem Korn der empfindlichen Schicht ab. Dieses lässt sich entweder durch entsprechende Wahl des Papieres, oder durch Zusatz gewisser Substanzen erreichen, die fein krystallinisch oder pulverig, dabei unlöslich sind, und deren Partikelchen zwischen den Theilchen der lichtempfindlichen Substanz eingelagert sind.

Dieses von Merget angegebene Verfahren der indirecten Erzeugung von Platinbildern scheint über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen zu sein, der Herausgeber sah jedoch sehr hübsche, vom Erfinder dieses Verfahrens hergestellte Druckproben.

Versuche zur Anwendung der Niepce'schen Beobachtungen in der Heliogravure. — Atmographie. — Mercurographie.

H. Garnier und Salomon beschäftigten sich in den fünfziger Jahren mit der Ausnutzung der von Niepce gefundenen Reactionen zur Heliogravure. Schon im Jahre 1855 veröffentlichten sie (Dingler's Journ. 1855. Bd. 136, S. 208) ihren Quecksilberprocess. Die zu copirende Zeichnung wurde durch einige Minuten Joddämpfen ausgesetzt, dann auf eine Kupfer- oder Messingplatte gelegt. An den Strichen der Zeichnung condensirten sich Joddämpfe, welche von dort auf die Platte übergingen. Das Jodkupfer amalgamirte sich beim Reiben mit einem Quecksilber-Tampon oder Wattebausch leicht, nicht so Kupfer. Walzte man eine solche Platte mit fetter Farbe ein, so haftete diese nicht am Amalgam, sondern nur an den frei gebliebenen Stellen; die aufgetragene fette Farbe diente als Aetzgrund für die Aetze mittels saurer Silberlösung[1]). Das Verfahren kam nie zur ausgedehnteren Ausführung. Garnier selbst schlug in der Folge ein anderes Verfahren der Heliogravure (Chromate und Gummi) ein (s. Bd. IV Pigmentverfahren und Heliogravure).

Später beschrieb Garnier eine Reproductionsmethode, welche er Atmographie nannte[2]). Man nimmt eine gravirte Kupferplatte und füllt die Gravirung mit Albuminpulver aus; andererseits vertheilt man

---

1) Die interessanten Einzelheiten dieses Verfahrens s. Cosmos, revue encyclop. März 1855; auch Kessler's Photographie auf Stahl, Kupfer und Stein. 1856. S. 31. Später von Villon genauer beschrieben und ergänzt (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 443).

2) Journal de l'Industrie photogr. 1887. S. 184. Die viel ältere Originalmittheilung stand mir nicht zur Verfügung. (Anm. d. Verf.)

[redacted]

auf einer Holzplatte einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure und setzt die erwähnte Kupferplatte während 10—15 Secunden den Dämpfen der Säure aus (Distanz von der Holzplatte $^1/_2$ cm). Die Fluorwasserstoffsäure verdichtet sich im Albuminstaub, ohne das Metall anzugreifen. Andererseits breitet man über ein Papier oder eine Metallfläche eine Schicht Borax oder Zucker aus und bringt diese durch einige Secunden in innigen Contact mit der den Dämpfen ausgesetzten Platte. Unter der Einwirkung der Fluorwasserstoffdämpfe bildet sich ein zerfliessliches Natriumfluorbarat und der Zucker wird klebrig; staubt man nun ein trockenes Pulver auf diese Fläche, so entsteht sofort ein Einstaubbild. Man soll dieses Bild mit einer Collodionschicht überziehen und ablösen können oder auch eingebrannte Emailbilder dadurch herstellen können. Bertin (a. a. O.) hatte mit diesem Verfahren gelungene Vorlesungsversuche gemacht.

Unter dem Namen Mercurographie beschrieb A. M. Villon[1]) (Traité pratique de Photogravure au Mercure ou Mercurographie. 1891. Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 443; ferner s. Bolas, Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 565) ein Copirverfahren mit Quecksilber.

Der Grundgedanke der Mercurographie beruht auf folgenden Principien: 1. Das Quecksilber besitzt die Eigenschaft, alle Metalle oder Legierungen, mit Ausnahme des Eisens oder Platins, anzugreifen und mit denselben Amalgame zu bilden. 2. Die amalgamirten Stellen einer Metallplatte haben die Eigenschaft, die Druckerschwärze nicht anzunehmen. Der Autor gibt hierzu folgende Vorschriften an: Auf eine gut polirte Zinkplatte zeichnet man mit einer Tinte, bestehend aus: 50 Wasser, 50 Alkohol, 20 Sublimat, 25 Zucker und 25 Glycerin; oder: 100 Wasser, 10 Sublimat, 10 Quecksilbercyanid, 20 Zucker und 5 Anilinfarbe. Er empfiehlt auch trockene quecksilberhaltige Kreide. Die damit hergestellten Zeichnungen erscheinen glänzend weiss auf dem grauen Zinkgrunde, wenn die Tinte nicht gefärbt war. Dann wird die Platte an den Rändern und auf der Rückseite mit fettem Firniss überzogen und in das Aetzbad gebracht, bestehend aus 1000 Wasser und 35 Salpetersäure von 36 Grad B. Im Anfange wird nur das Quecksilber angegriffen; das Zink bleibt ausgespart, bis man schon eine gewisse Tiefe der Aetzung wahrnimmt, dann erst beginnt dieses angegriffen zu werden. Nun wird es herausgenommen, gewaschen und mit folgender Schwärze eingewalzt:

1) Traité pratique de Photogravure au Mercure ou Mercurographie. Par A. M. Villon, Ingénieur chimiste. Paris 1891. Gauthier Villars et fils. — Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 443.

100 Vaseline, 12 Wachs, 5 Leinöl und 5 Lampenschwarz. Diese Druckfarbe haftet nur an den erhabenen Zinkstellen, und man ätzt nun weiter bis zur nöthigen Tiefe. Für Reliefplatten ätzt man nicht in Salpetersäure, sondern in 1000 Wasser mit 45 Salzsäure von 20 Grad B. Jetzt werden die Quecksilbertheile nicht angegriffen, sondern die Zinkstellen. Nach 10—12 Minuten Einwirkung wird gewaschen, getrocknet und mit einem Schwamme übertupft, welcher mit einer Lösung von 100 Wasser, 5 Salpetersäure und 1 Silbernitrat befeuchtet wurde. Um das Quecksilber zu entfernen, wäscht man dann und schwärzt ein mit: 100 Vaseline, 50 Harz, 15 gelbes Wachs, 10 Paraffin und 10 Lampenschwarz, worauf weiter geätzt wird. (Man erhält auf diese Weise Hochdruck-Clichés.)

Für lithographische Gravure (Flachdruck?) zeichnet man mit der Quecksilbertinte und schwärzt dann die Platte mit folgender Farbe ein: 10 gelbes Wachs, 10 Ceresin, 5 Gummilack, 5 Harzseife, 1 Leinöl, 5 Lampenschwarz und 5 Terpentinöl. Diese Farbe hält nur auf dem Zink, nicht auf der Zeichnung, und man kann nun die Platte nach den Methoden des Zinkflachdruckes weiter verarbeiten (s. a. a. O.). In ähnlicher Weise können Uebertragungsmethoden vom Papier auf Zink ausgeführt werden (s. a. a. O.).

Photographien, Phototypien oder Heliogravuren lassen sich nach Villon auf folgende Weise übertragen: Die Originalgravure wird eingeschwärzt mit 40 Wachs, 30 Harz, 20 Harzseife und 10 Quecksilberjodid. Die Platten müssen verstählt sein, da diese Farbe das Zink und Kupfer angreift. Man macht einen Abzug auf Uebertragungspapier und überträgt ihn wie gewöhnlich auf eine andere Platte. Nach 2 oder 3 Stunden wäscht man mit Terpentinöl die Farbe weg und findet nun die Zeichnung verkehrt als Amalgam vor. Statt Jodquecksilber kann man mit Vortheil Cyanquecksilber in Anwendung bringen. Auch Phosphor gibt gute Resultate in folgender Farbe: 100 Vaseline, 3 Phosphor, 10 Unschlitt, 10 Harz und 5 Lampenschwarz. Man legt das Papier auf die Kupferplatte, darüber ein Stück Tuch, setzt es bei 30 Grad C. einer leichten Pressung aus, lässt $2^1/_2$ Stunden in Contact, hebt dann das Papier ab und wäscht mit Terpentinöl. Die Zeichnung erscheint dann schwarz, da sich Phosphorkupfer gebildet hat. Man reibt mit Quecksilberwatte ein oder man exponiert sie Quecksilberdämpfen bei 100 Grad C. durch 3 bis 4 Stunden. Man kann damit auch einen autographischen Druck auf Leimpapier mit dieser Phosphorfarbe nehmen und ihn auf die Kupferplatte übertragen. Ebenso kann man auf die gewöhnliche Weise Photogravuren mit autographischem Papiere übertragen, dann mit Sublimat einstauben oder besser mit Cyanquecksilber.

Um Phototypien zu übertragen, kann man alle vorgenannten Methoden anwenden, indem man die eingeschwärzte Platte mit Harzpulver einstaubt, erwärmt, nach dem Erkalten platinirt oder die Platte mit Jod- oder Phosphordämpfen behandelt, dann mit Terpentin wäscht und mit Quecksilber einreibt, oder indem man die eingeschwärzte Platte mit einer 5procentigen Lösung von Cyanquecksilber übergeht und wäscht, dann die Schwärze entfernt und nach den oben beschriebenen Methoden weiter verfährt.

Villon arbeitete eine Methode der *directen Heliogravure mit Quecksilber* aus (Photogravure au Mercure. 1891; Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 443). Er breitete auf einer gekörnten Kupferplatte folgende Lösung aus: 1000 Wasser, 150 Zucker, 10 Glycerin und 75 Ammonbichromat, trocknete dann und belichtete unter einem Negative 3 Minuten in der Sonne, staubte dann mit feingepulvertem Jodquecksilber ein, welches nur an den nicht belichteten Stellen haftet. Man kann hierzu auch Sublimat oder Cyanquecksilber verwenden. Nach 1 bis 2 Stunden wäscht man mit heissem Wasser, welches die Zuckerlösung entfernt und die Amalgamzeichnung zurücklässt, die dann wie oben behandelt wird.

Schliesslich empfiehlt *Villon* noch besonders folgendes Verfahren: Auf starkem Papiere oder auf Blech oder einer Glasplatte breitet man folgende Lösung aus: 1000 destillirtes Wasser, 300 Eiweiss, 30 Gummi arabicum, 20 Candiszucker, 30 Glycerin und 50 Ammonbichromat, lässt 2 Stunden bei 35 Grad C. im Dunkeln trocknen, exponirt unter einem Negative 5 Minuten im Schatten und legt die Platte sofort in heisses Wasser. Die nicht belichteten Stellen werden dadurch klebrig, halten ein Pulver fest, bestehend aus: 40 Jodquecksilber, 50 Cyanquecksilber und 10 Quecksilberchromat. Man legt sie nun auf die zu gravirende Kupfer- oder Zinkplatte, presst sie gut an und lässt 12 Stunden ruhen, wonach die Zeichnung als Amalgam sich vorfinden wird. Man schwärzt nun mit lithographischer Farbe ein, welche auf den nackten Stellen haftet, die Zeichnung aber frei lässt, und ätzt dann wie oben angegeben wurde.

Diese Verfahren können auch behufs Glasätzung oder Glasvergoldung oder -Versilberung Anwendung finden, haben aber bisher nur theoretisches Interesse, weil sie mit den Heliogravure-Verfahren mittels Chromat-Gelatine oder Asphalt nicht concurriren können.

EINUNDACHTZIGSTES CAPITEL.

PHOTOGRAPHISCHE METHODEN MITTELS ASPHALT.

Als Asphalt oder Bitumen bezeichnet man gewöhnlich eine grosse Gruppe von in der Natur vorkommenden Körpern, welche schon äusserlich sehr verschiedene Eigenschaften besitzen; denselben entsprechend sind auch die Benennungen der einzelnen Arten verschieden, so z. B. Erdpech, Bergpech, Judenpech, schwarzes Erdharz, Bergtheer von tropfbarflüssiger und zähflüssiger Consistenz. Allen diesen Körpern ist nur das gemeinsam, dass sie Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, eine bräunliche bis bräunlich schwarze Farbe und mehr oder minder einen ihnen eigenthümlichen bituminösen Geruch besitzen.

Die Benennung Asphalt entstammt dem griechischen Ausdruck für Erdpech *ἡ ἄσφαλτος* und bedeutet einen unveränderlichen Körper. A. R. v. Perger gibt in den Sitzungsberichten der k. Akademie der Wissenschaften in Wien 1859, Bd. 35, S. 489, folgende Erklärung: „Es führt den Namen von dem „lacus asphalticus", dem todten Meere, wo man es zuerst fand und in den Handel brachte; und dieses hat seine Benennung von *ἀσφάλεια* Sicherheit, Gefahrlosigkeit, *ἀσφαλής* feststehend, *ἐν ἀσφαλεῖ* in Sicherheit, weil sich in demselben leicht schwimmen lässt und viele Körper hier nicht untergehen, die in anderen Gewässern sinken."

Das Vorkommen der Asphalte ist ein ziemlich häufiges, theils im reinen Zustande in grossen Lagern oder Gängen, theils mit Kalkstein, Sandstein oder mit Dolomiten, als bituminöses Gestein. Von eigentlichem Asphalt, d. h. Asphaltarten mit hohem Schmelzpunkt, bräunlich schwarzer Farbe, muscheligem Bruch, in Lagern ohne Gesteinsbildung sind bis jetzt als Fundorte von Bedeutung bekannt: das todte Meer in Syrien („syrischer Asphalt", auch Judenpech genannt; ist die beste Sorte für photographische Zwecke), ferner die Insel Trinidad an der Küste von Venezuela und die Insel Cuba. Die in Europa vorfindlichen Erdharze sind dem Asphalt nur theilweise ähnlich. Der künstliche

[redacted]

Asphalt entsteht durch Erhitzen von Steinkohlentheer; er ist eigentlich Steinkohlenpech, ist wenig lichtempfindlich und wird photographisch nicht verwendet.

I. Chemische Zusammensetzung der Asphalte.

Dr. Kayser hat syrischen Asphalt, Asphalt von Trinidad, von Bechelbronn, von Maracaibo, von Barbadoes, besonders genau aber die beiden ersteren untersucht.[1] Er fand die merkwürdige Thatsache, dass der Asphalt keinen Sauerstoff (entgegengesetzt der bis dahin geltenden Ansicht) enthält, sondern aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel neben kleinen Mengen Stickstoff und Aschenbestandtheilen besteht. Die Asphalte vom todten Meere, Trinidad, Maracaibo sind als geschwefelte Kohlenwasserstoffe zu betrachten, die von Bechelbronn, Barbadoes als geschwefelte Kohlenwasserstoffe in flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen gelöst.

Besonders wichtig sind die im Handel vorzugsweise vorkommenden und photographisch verwendeten Asphaltsorten von Syrien und Trinidad.

Die elementare Zusammensetzung derselben ist folgende:

	Syrischer Asphalt	Asphalt von Trinidad
Kohlenstoff . . .	80,0 Proc.	78,8 Proc.
Wasserstoff . . .	9,0 „	9,3 „
Schwefel	10,0 „	10,0 „
Aschenbestandtheile	0,6 „	0,5 „
Stickstoff	0,4 „	1,4 „

Die anderen Asphaltsorten sind ähnlich zusammengesetzt. Alle Sorten sind theilweise löslich in Weingeist, Aether, mehr in Benzol, vollständig und leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und verschiedenen Erdölarten; unlöslich in Kali- oder Natronlauge, gleichviel ob diese verdünnt oder concentrirt, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme angewendet werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird Asphalt nur beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefeliger Säure angegriffen und zu einer schmutzig braunen Flüssigkeit gelöst. Concentrirte Salpetersäure wirkt, selbst in der Wärme, wenig ein.

Der syrische Asphalt kommt im Handel in grossen Stücken vor, welche häufig kleine Klümpchen erdiger Substanzen einzuschliessen, welche aus kohlensaurem Kalk, Gyps, Thon und Sand bestehen, oft mit Wasser in breiartiger Consistenz. Er fängt bei 135 Grad C. zu

1) R. Kayser, Untersuchungen über die natürlichen Asphalte. Nürnberg 1879. — Phot. Corresp. 1879. S. 168.

schmelzen an. Der Asphalt von Trinidad kommt ebenfalls in grossen Stücken vor, welche jedoch die erdigen Einschlüsse nicht zeigen. Schmelzpunkt 130 Grad C. Denselben Schmelzpunkt hat Asphalt von Maracaibo. Der von Barbadoes schmilzt bei 110 Grad C.

Durch aufeinanderfolgendes Ausziehen des Asphaltes mit siedendem Alkohol, Aether und Chloroform wurden verschiedene Bestandtheile des Asphaltes getrennt, welche sich in der chemischen Zusammensetzung und dem photographischen Verhalten unterscheiden.

Der syrische Asphalt enthielt:

a) in siedendem Alkohol (spec. Gew. 0,835) löslich 4,0 Proc. von der Formel $C_{32}H_{46}S$;

b) in Aether löslich 44,0 Proc. von der Formel $C_{64}H_{92}S_3$;

c) in Aether unlöslich, in Chloroform löslich von der Formel $C_{32}H_{42}S_2$.

Der Bestandtheil *a* war gelb ölig von intensiv bituminösem Geruch, wenig in kaltem, leichter in siedendem Weingeist, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Terpentinöl. Der Theil *b* ist in kaltem und siedendem Alkohol unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln löslich; die braunschwarze harzige, geruchlose Masse schmilzt bei 65 Grad C.; *c* ist eine braungelbe Farbe mit grüner Fluorescenz; die Lösung in Chloroform wird durch Aether gefällt.

Der Asphalt von Trinidad enthielt:

a) in Alkohol löslich 5,0 Proc. von der Formel $C_{20}H_{30}S$;

b) in Aether löslich 57,0 Proc. von der Formel $C_{23}H_{34}S$;

c) in Aether unlöslich, in Chloroform löslich $C_{32}H_{42}S_2$.

Diese drei Bestandtheile verhalten sich ganz so wie jene der vorigen Sorte; *b* schmilzt bei 54 Grad C., *c* bei 150 Grad C.

Durch seine Eigenschaft, im Lichte eine gewisse Schwerlöslichkeit anzunehmen in solchen Lösungsmitteln, in welchen er sich vor der Lichteinwirkung leicht löste, wird der Asphalt in der Photographie verwendbar. Die photographischen Eigenschaften des Asphaltes wurden zuerst von Niepce im Jahre 1814 erkannt und für photographische Zwecke verwendet. Erst in neuester Zeit jedoch hat die Verwendung des Asphaltes für die photographischen Druckverfahren angefangen, grössere Bedeutung zu gewinnen, obwohl bis jetzt sowohl über die hierzu geeigneten Asphaltarten als auch über deren Behandlungsweise weit auseinandergehende Ansichten vorhanden sind, was wohl in erster Linie der bisherigen völlig unrichtigen Auffassung von der chemischen Zusammensetzung der Asphalte sowie der Unbekanntschaft mit ihren näheren Bestandtheilen und deren Eigenschaften zuzuschreiben ist. Man nahm seither an, dass unter dem Einfluss des Lichtes eine Oxydation des Asphaltes stattfände und dass dieser oxydirte Asphalt seine Löslich-

[redacted]

keit eingebüsst habe, augenscheinlich von der Annahme beeinflusst, dass der Asphalt selber als Oxydationsproduct erdölartiger Körper, d. h. schwerer Kohlenwasserstoffe, zu betrachten sei. Da besonders durch die angeführten Untersuchungen des syrischen Asphaltes und des Asphaltes von Trinidad — und es sind dieses die Asphaltsorten, welche im Handel vorzugsweise vorkommen und die gedachte photographische Verwendung finden — nachgewiesen ist, dass diese Asphalte überhaupt keinen Sauerstoff enthalten, sondern als geschwefelte Kohlenwasserstoffe zu betrachten seien, so erscheint die Annahme einer Oxydation bei Belichtung des Asphaltes weniger wahrscheinlich, wenngleich auch noch nicht völlig ausgeschlossen. Um dieser Frage experimentell näher zu treten und vielleicht ihre Beantwortung zu finden, wurden von Dr. Kayser nachstehende Versuche angestellt: Es wurden 5,0 g ausgesuchte Stücke syrischen Asphaltes in 200 g reinem Chloroform gelöst und mit dieser Lösung vorher genau gewogene Glasplatten auf einer Seite übergossen, nach dem Verdunsten des Chloroforms wurden die mit dem zurückgebliebenen Asphalt überzogenen Glasplatten bei 100 Grad C. in einem dunklen Raume bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Asphaltschicht liess das Licht mit hellbrauner Farbe durch und war nach dem Trocknen noch sehr leicht löslich in Terpentinöl und in einem Gemisch von 2 Thl. Terpentinöl und 1 Thl. Baumöl. Die so hergestellten, mit Asphalt überzogenen Glasplatten blieben alsdann mehrere Tage dem Tageslicht, oft sogar dem directen Sonnenlichte ausgesetzt; sie wurden während dieser Zeit täglich zweimal und zwar um 12 Uhr Mittags und um 5 Uhr Nachmittags gewogen, wobei noch bemerkt werden mag, dass diese Belichtungsversuche im Monat Juni angestellt wurden, also in einem Monat mit durchschnittlich intensivem Tageslichte.

In keinem Falle konnte eine bemerkbare Gewichtsveränderung, weder Verminderung, noch Vermehrung, an den asphaltirten Glasplatten beobachtet werden, selbst nicht nach 72stündiger Exposition, nach welcher die Asphaltschicht in dem angegebenen Gemisch von Terpentinöl und Baumöl unlöslich geworden war. Da nun die Menge des auf den Glasplatten befindlichen Asphaltes zwischen 3—5 dg schwankte, so musste eine auch nur wenig erhebliche Einwirkung des Sauerstoffes der Luft sich durch eine Gewichtsveränderung bemerkbar machen, besonders wenn eine wirkliche Oxydation, d. h. Uebergang von Sauerstoff in die Asphaltsubstanz stattgefunden hätte; da somit von einer durch die Einwirkung des Lichtes bewirkten Oxydation des Asphaltes nicht wohl gesprochen werden kann, so bleibt kaum eine andere Erklärung übrig, als dass durch die Einwirkung des Lichtes molekulare Umlagerungen in den Bestandtheilen des Asphaltes vor sich gehen, wodurch

die physikalischen Eigenschaften desselben verändert werden. Analoge Beispiele von der Einwirkung des Lichtes sind nicht wenige bekannt; z. B. bietet die Umwandlung von Anthracen in Paranthracen durch das Sonnenlicht ein Beispiel dafür, wie ein Körper durch das Licht seine Löslichkeit verliert, in einen isomeren oder polymeren Körper übergeht und ausserdem chemischen Agentien gegenüber ein gänzlich anderes Verhalten erlangt; besonders passend erscheint das angeführte Beispiel noch dadurch, dass, so wie durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt das Paranthracen wieder in Anthracen übergeht und seine Löslichkeit zurück erlangt, auch unlöslich gewordener Asphalt durch Erhitzen bis zum Schmelzen wieder löslich wird. Bekannt ist ferner das Entstehen gefärbter, harzartiger Körper in den das Petroleum des Handels bildenden Kohlenwasserstoffen bei völligem Abschluss von Luft unter der Einwirkung des Lichtes, besonders schnell und intensiv unter Einwirkung des directen Sonnenlichtes. Ob im Petroleum das Entstehen solcher harzartiger Körper nicht vielleicht mit dem, wenn auch sehr geringem Schwefelgehalte desselben zusammenhängt, muss zur Zeit noch unbeantwortet bleiben.

Wie L. Schrank in der Phot. Corresp. 1871, S. 36, angibt, exponirte Chevreul eine Asphaltschicht im luftleeren Raum dem Sonnenlicht und sah, dass die Veränderung des Asphaltes dadurch gehemmt war. Er folgerte daraus, dass der Sauerstoff der Luft dabei eine Rolle spiele und versprach zu untersuchen, in welcher Weise der Sauerstoff der Luft auf den Asphalt einwirke. Da S. Valenta (Phot. Corresp. 1891. S. 372) bestätigte, dass bei dem Unlöslichwerden des Asphaltes im Lichte eine sauerstoffhaltige Atmosphäre zugegen sein muss, so ist die Theorie Dr. Kayser's zweifelhaft.

Die Einwirkung des Lichtes auf den Asphalt, respective seine Bestandtheile beschränkt sich jedoch nicht allein auf dünne Schichten der von ihrem Lösungsmittel befreiten Substanz, sondern erstreckt sich auch auf dieselbe, so lange diese sich noch in Lösung befindet. Setzt man ein mit einer mässig concentrirten filtrirten Lösung von Asphalt in Terpentinöl, oder in einem filtrirten ätherischen Auszug des Asphaltes oder nur mit dem in Aether unlöslichen Theil allein, in Terpentinöl oder Chloroform gelöst, gefülltes, wohl verschlossenes Gefäss von weissem Glas einige Zeit dem Sonnenlichte aus, so treten allmählich harzartige Ausscheidungen auf, welche ihre Löslichkeit in dem betreffenden Lösungsmittel verloren haben, der grössere Theil dieser Ausscheidungen setzt sich an den Glaswandungen fest, ein kleinerer Theil bleibt in der Lösung suspendirt. Lösungen von Asphalt und Asphaltbestandtheilen werden demnach im Dunkeln aufzubewahren sein, da besonders die

[redacted]

suspendirten Theile für die photographische Verwendung schädlich sein dürften. (Vergl. S. 596.)

Da die Untersuchung der Asphalte von Syrien und Trinidad gezeigt hat, dass dieselben aus mehreren, mindestens drei verschiedenen zusammengesetzten geschwefelten Kohlenwasserstoffen (in Alkohol löslich, in Aether löslich, in Aether unlöslich) bestehen, so war nun zu entscheiden, ob sämmtliche Bestandtheile die Träger der photochemischen Eigenschaften des Asphaltes, oder ob es nur einzelne derselben seien, welchen dieselben zukommen.

Es wurden Lösungen der drei isolirten Bestandtheile des Asphaltes aus Syrien und von Trinidad hergestellt (5 Theile in 200 Thl. Chloroform), mit denselben Glasplatten übergossen, drei Stunden im Sonnenlichte exponirt und im Dunkeln mit dem mehrfach erwähnten Oelgemisch behandelt und zwar so, dass die Glasplatten damit mehrmals übergossen und dann der Einwirkung derselben einige Minuten überlassen wurden. Hierauf wurde das Lösungsmittel abfliessen gelassen und mit Petroleumäther nachgewaschen.

Es zeigte sich, dass der im Alkohol lösliche ölige Theil unverändert und löslich geblieben war. Der in Aether lösliche Theil war theilweise und unvollständig unlöslich geworden, der in Aether unlösliche Theil war gänzlich unlöslich geworden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Träger der lichtempfindlichen Eigenschaft der beiden Asphaltarten die im Aether löslichen und unlöslichen Bestandtheile sind, dass diese Eigenschaft jedoch in hervorragendem Grade dem in Aether unlöslichen, in beiden Asphalten vorkommenden Körper von der Zusammensetzung $C_{32}H_{42}S_2$ zukommt. Da nun der syrische Asphalt von dieser Substanz 52 Proc. und der Asphalt von Trinidad nur 38 Proc. enthält, so ist der syrische Asphalt als der mehr lichtempfindliche von beiden anzusehen, ein Schluss, der auch durch den Versuch seine Bestätigung findet; denn setzt man Glasplatten dem Sonnenlichte aus, von denen die einen mit syrischem, die anderen mit Asphalt von Trinidad überzogen sind und prüft in kurzen Intervallen ihr Verhalten gegen Lösungsmittel, so findet man stets, dass die ersteren bereits Unlöslichkeit zeigen, während die letzteren noch löslich sind. Für die Praxis des photographischen Verfahrens wird auf Grund der angeführten Beobachtungen der syrische Asphalt vorzuziehen sein, wenn man nicht, wie wahrscheinlich, in Zukunft erst aus demselben die in Weingeist und Aether löslichen Bestandtheile durch Behandlung mit Aether entfernen wird, um nur den die stärkste Lichtempfindlichkeit besitzenden Asphaltbestandtheil zu verwenden.

Nicht uninteressante Resultate ergab Dr. Kayser's spectroskopische Untersuchung der Absorptionsspectra der in Chloroform gelösten Asphalte. Der syrische Asphalt sowie der Asphalt von Trinidad absorbiren das ganze violette Ende des Spectrums und geben drei Absorptionsstreifen zwischen *E* und *D*. Diese letzteren zeigen sich aber nicht mehr, sobald der Asphalt mit Aether vollständig extrahirt war. Auch zeigen sie sich nicht beim Asphalt von Bechelbronn und beim Steinkohlentheerasphalt. Auf diese Weise kann der Asphalt spectroskopisch geprüft werden.

Da Kayser nicht Studien über die chemische Wirkung des farbigen Lichtes, respective des Sonnenspectrums auf den Asphalt gemacht hat, so bringen wir hier die Angabe Drapers in Erinnerung. Draper hatte westindisches Erdpech in Benzin gelöst, auf Glas aufgetragen, getrocknet, 5 Minuten im Spectrum belichtet und mit Benzinalkohol entwickelt. Der Anfang der Lichtwirkung zeigte sich unterhalb der Linie *A* (also im Roth), ihr Ende jenseits *H* (also bis in's Violet). Jeder Strahl des Spectrums wirkt; das Bild ist continuirlich, mit Ausnahme der Stellen, wo die Fraunhofer'schen Linien liegen.

II. Allgemeine Bemerkungen über die Verwendung des Asphaltes in der Photographie.

Die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes hat besondere Bedeutung erlangt, weil dieser Körper im Lichte unlöslich in verschiedenen Lösungsmitteln wird, welche den unbelichteten Asphalt leicht aufzulösen vermögen. Die eigenthümliche braunschwarze Farbe des Asphaltes bleibt dem unlöslich gewordenen Asphalt erhalten, so dass man dunkle Bildstellen erhält, welche auf weissem Papier wohl nur mittelmässige Copien liefern[1]), aber sich durch ihre enorme Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien auszeichnen. Die grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien macht den Asphalt hervorragend geeignet als Aetzgrund zu dienen; Asphaltbilder auf Metall, Stein, Glas u. s. w. können ohne grosse Schwierigkeit eingeätzt werden und liefern photographische Aetzbilder von grosser Schärfe und vielseitiger Verwendbarkeit in der Drucktechnik, sowie zur Decoration von Flächen.

---

1) Ueberstreicht man Papier mit lichtempfindlicher Asphaltlösung, trocknet, belichtet unter einem Negativ, entwickelt mit Terpentinöl und spült mit Wasser nach, so erhält man ein bräunliches Bild mit tonigen Lichtern, welche allerdings nicht brillant, aber immerhin bemerkenswerth sind. A. v. Perger legte solche Bilder am 7. April 1859 der Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien vor (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-naturw. Cl. 1859. Bd. 35. S. 489).

[redacted]

Man copirt den Asphalt direct durch die Schichte hindurch (Uebertragungsmethoden von Asphaltbildern auf andere Flächen werden kaum ausgeübt, s. u.). Selbstverständlich darf die Schichte in diesem Falle nicht allzudick sein, weil sich sonst die Lichtwirkung nur sehr schwierig oder gar nicht durch die ganze Masse hindurch erstreckt und deshalb die Asphaltbilder beim späteren Waschen (Entwickeln) mit Terpentinöl oder dergl. unterwaschen werden.

Die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes steht leider sehr stark gegen jene der Chromatgemische (Pigmentpapier, Chromat-Gelatine, -Albumin, -Fischleim u. s. w.) zurück, so dass die Anwendung des Asphaltverfahrens trotz seiner grossen Vorzüge so ziemlich an die Verwendung von Sonnenlicht oder starkem elektrischen Licht gebunden ist, während schwaches zerstreutes Licht nur in zweiter Linie in Betracht kommt und leider oft eine mehrstündige, ja eintägige Belichtung und mehr erfordert.

III. Aeltere Versuche über Verwendung des Asphaltes zur Herstellung photographischer Clichés.

Die ältesten Versuche betreffs Verwerthung des Asphaltes zur Herstellung heliographischer Aetzungen rühren von Joseph Nicephore Niepce (Anfangs dieses Jahrhunderts, s. Bd. I, Abth. 1, S. 113 u. 116) her. Derselbe löste Asphalt in Lavendelöl, bedeckte damit Metallplatten, belichtete unter einer Zeichnung oder in der Camera obscura und entwickelte mittels eines Gemisches von 1 Thl. Lavendelöl mit 6 Thl. Petroleum[1]), worin sich nur die nicht belichteten Stellen auflösen, nicht aber die vom Lichte getroffenen.

Dieses Verfahren wurde lange Jahre nachher von seinem Neffen Niepce de Victor wieder aufgenommen, und zur Herstellung von heliographischen Druckplatten wesentlich vervollkommnet. Am 23. Mai 1853 legte er der Pariser Akademie seine erste Abhandlung über diesen Gegenstand vor und publicirte in einer Reihe von späteren Mémoires die fortschreitenden Verbesserungen, welche er daran angebracht. Wir folgen diesem Gange, da diese Arbeiten ihre Wichtigkeit nicht verloren haben.

Das Princip des Niepce'schen Verfahrens ist folgendes: Eine Stahlplatte, welche die Copie aufnehmen soll, wird mit einem empfindlichen Firniss überzogen; an denjenigen Stellen, wo dieser Firniss vom Lichte (bei Gegenwart von Sauerstoff) getroffen wird, wird er für ein

1) Im I. Bd., Abth. 1, S. 119 sind die genaueren Arbeitsvorschriften Niepce des Aelteren angegeben.

bestimmtes Lösungsmittel unlöslich, und dadurch, dass die vom Lichte nicht getroffenen Theile des Judenpechs durch Anwendung des Lösunngsmittels entfernt werden, erscheint das Bild. Da wo der Firniss aufgelöst ist, liegt das Metall mehr oder weniger frei und ist der Wirkung der Säuren zugänglich.

Die Platte wird nun wie eine gewöhnliche Stahlstichplatte geätzt und liefert alsdann beliebig viele Abdrücke.

Die Stahlplatte, welche das Bild aufnehmen soll, muss vor allen Dingen gut gereinigt werden. Dies geschieht am Besten, indem man sie zur Entfernung alles Fettes mit Kreidepulver abreibt und dann eine Mischung von 1 Theil Salzsäure auf 20 Theile Wasser darüber giesst, sofort mit reinem Wasser sorgfältig nachspült und trocknen lässt. Der Firniss haftet dadurch fester auf derselben.

Nach dem Reinigen trägt man mit einer lithographischen Lederwalze eine Auflösung von Asphalt in Lavendelöl auf, lässt den Ueberzug bei mässiger Wärme antrocknen und bewahrt die präparirte Platte sorgfältig vor Licht und Feuchtigkeit.

Um nun auf die so vorbereitete Platte ein Lichtbild zu übertragen, legt man ein auf Glas oder Wachspapier befindliches photographisches Positiv darauf, und lässt entweder directes Sonnenlicht oder diffuses Tageslicht einwirken. Directem Sonnenlicht wird die Platte eine Viertelstunde, diffusem Tageslicht eine Stunde ausgesetzt werden müssen.[1])

Wie schon erwähnt, ist überall, wo das Licht gewirkt hat, die Harzschicht unlöslich geworden, und bringt man jetzt das Lösungsmittel auf die Platte, so lösen sich diese Stellen nicht. Niepce wandte als Lösungsmittel zuerst eine Mischung aus

3 Theilen retificirtem Steinöl,
1 Theil Benzol

an. Man darf es jedoch nicht zu lange auf der Platte stehen lassen und muss seine Wirkung zur rechten Zeit durch Aufgiessen von Wasser unterbrechen. Nach sorgfältigem Abspülen mit reinem Wasser und Trocknen ist die Platte zum Aetzen bereit. Erst nach dieser Operation wird das Bild auf der Platte sichtbar sein; sollte es sich schon vorher, d. h. vor Anwendung des Lösungsmittels, zeigen, so ist dies ein Beweis, dass das Licht zu lange gewirkt hat und die Copie misslungen ist.

---

1) Es ist in der Praxis ein grosser Uebelstand, dass die Platten so ausserordentlich lange belichtet werden müssen, und die meisten später von Niepce angebrachten Verbesserungen beziehen sich auf Erzielung einer grösseren Empfindlichkeit der Harzschicht und dadurch ermöglichte Beschleunigung der Wirkung.

[redacted]

Die von Niepce Anfangs benutzte Aetze hatte folgende Zusammensetzung:

Salpetersäure von 36 Grad Bé.	1	Theil dem Volumen nach,
Destillirtes Wasser	8	„ „ „ „
Alkohol von 36 Grad Bé. . .	2	„ „ „ „

Der Zusatz von Alkohol ist nöthig, damit die Salpetersäure das Metall sofort angreife. Diese Aetzflüssigkeit darf jedoch nur sehr kurze Zeit auf der Platte bleiben, welche alsdann mit reinem Wasser abzuspülen und zu trocknen ist.

Bevor man die Gravirung vollendet, ist es nöthig, dem Harzüberzug mehr Haltbarkeit und dem Bilde ein gewisses Korn zu geben. Dies geschieht durch Aufpudern von feinem Harzstaub und Erwärmen der Platte in derselben Weise, welche die Kupferstecher zum Hervorbringen eines Aquatintakorns anwenden. Die Platte kann alsdann mit verdünnter Salpetersäure fertig geätzt werden. Dass vor dem Drucke alle noch auf derselben befindlichen Harztheile mittels flüchtiger Oele entfernt werden müssen, versteht sich wohl von selbst.

In einer späteren Abhandlung vom 23. October 1853 giebt Niepce etwas andere Verhältnisse seines empfindlichen Firnisses, sowie der zum Hervorrufen des Bildes angewandten Oele an, ausserdem ein Mittel, durch welches es ihm gelungen ist, die Expositionszeit in directem Sonnenlicht auf einige Minuten und in der Camera obscura auf 10 bis 15 Minuten herabzusetzen.

Seine zweite Vorschrift für den Firniss ist:

Benzol	100	Gewichtstheile,
Reines Judenpech .	5	„
Reines gelbes Wachs	1	„

für die Auflösungsflüssigkeit zum Hervorrufen des Bildes:

Steinöl	5	Volumtheile,
Benzol	1	Volumtheil.

Um der Harzschicht die oben erwähnte Empfindlichkeit zu geben, übergiesst er die Platte vor der Einwirkung des Lichtes mit wasserfreiem Schwefeläther, dem einige Tropfen Lavendelöl beigemischt sind.

Sehr wesentlich für das Gelingen des beschriebenen Verfahrens sind noch folgende von ihm mitgetheilte Bemerkungen:

Feuchtigkeit schadet dem Firniss sehr und muss auf jede mögliche Weise vermieden werden. Will man den oben angegebenen Aether zum Empfindlichmachen nicht anwenden, so muss die Platte 2 bis 3 Stunden dem Lichte ausgesetzt werden; die Dauer hängt jedoch von der Stärke des Lichtes und der Dicke der Firnissschicht ab, welche letztere nicht zu dick gemacht werden darf.

Vermittelst Contacts erhält man kräftigere Bilder als in der Camera obscura. Wenn das Bild gut gelungen sein soll, so darf nach dem Abwaschen mit Steinöl und Benzol nur bei denjenigen Partien das Metall ganz bloss gelegt sein, welche den dunkelsten Schatten entsprechen, denn nur dann werden die Halbschatten erhalten.

Nach dem Abwaschen (Hervorrufen des Bildes) muss man die Platte der Wirkung der Luft und des Lichtes aussetzen, damit die Harzschicht, welche auf den durch das Licht afficirten Stellen geblieben ist, sich noch mehr befestige. Sollte bei dem Unterbrechen der Einwirkung des Lösungsmittels durch Aufgiessen von Wasser dieses die Harzschicht abheben, so ist dies ein Zeichen, dass das Licht nicht genug gewirkt hat und dass schädliche Einflüsse der Feuchtigkeit stattgefunden haben.

Es ist nicht nöthig, dass die zu copirenden photographischen Positive auf Glas oder Wachspapier gemacht seien, es lassen sich auch solche, die auf dünnem Papier befindlich sind, übertragen. Lavendelöl anstatt des Benzols zu dem Firnisse verwandt, giebt eine viel empfindlichere Schicht; letzteres ist jedoch vorzuziehen, da es sich leichter verflüchtigt und der Schicht mehr Gleichförmigkeit verleiht.

Nichtsdestoweniger kann das Lavendelöl bei directer Uebertragung durch die Camera obscura vielleicht gute Dienste leisten, nur muss man bei seiner Anwendung die Platte etwas erwärmen, ehe man den Firniss aufträgt, um diesen schneller trocknen zu lassen. Trotzdem währt dieses aber gewöhnlich noch 24 Stunden.

In einer dritten am 2. October 1854 publicirten Abhandlung theilte Niepce fernere sehr wichtige Resultate mit, durch welche es möglich ist, dem Firniss eine noch weit grössere Empfindlichkeit zu geben.

Sehr wesentlich hierzu ist die Bemerkung, dass die Empfindlichkeit des Judenpechs sehr verschieden ist, je nach seiner Reinheit und je nachdem es in mehr oder weniger feinem, zerkleinertem Zustande vor seinem Gebrauche dem Lichte ausgesetzt war. Pulverisirt man z. B. Judenpech recht fein und setzt es in dünnen Lagen mehrere Tage der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so ist es jetzt, zu Firniss aufgelöst, weit empfindlicher als früher. Ganz so verhält es sich mit dem schon fertigen Firniss; setzt man diesen 3 bis 4 Stunden der Luft und dem Lichte aus, so erhält er eine doppelt und dreifach so grosse Empfindlichkeit wie vorher, und nach Verlauf von einigen Stunden steigert sich diese noch bedeutend. Zu lange Zeit dürfen diese beiden Agentien jedoch nicht einwirken, denn es tritt nach 10 bis 12 Stunden eine Grenze ein, die man nicht überschreiten kann, ohne den Firniss unbrauchbar zu machen (s. S. 580). Verwendet man ihn in diesem Zustande (d. h.

[redacted]

nach zu langer Aussetzung), so wird das Bild nach der Wirkung der Lösungsmittel nicht mehr ganz scharf, sondern etwas verschleiert erscheinen, was jedoch bis zu einem gewissen Grade die Wirkung der Aetzmittel nicht hindert. Andere Harze, z. B. Gellipot, und flüchtige Oele, wie Citronenöl, entfärben sich unter dem Einflusse des Lichtes und werden ebenfalls empfindlich; aber auch bei diesen vernichtet ein zu langes Aussetzen alle Empfindlichkeit wieder.

In einer vollen verkorkten Flasche hält sich der Firniss, im Finstern aufbewahrt, 14 Tage lang ohne die mindeste Veränderung, während er in einem halbvollen Behälter am diffusen Tageslichte eine zwei- bis dreimal grössere Empfindlichkeit als früher erlangt.

Als Lösungsmittel des Judenpechs zur Herstellung des Firnisses ist nach den fortgesetzten Versuchen von Niepce mit einer Menge anderer Substanzen nichts geeigneter als das Benzin mit Zusatz von $^1/_{10}$ eines flüchtigen Oeles zur Erhöhung der Empfindlichkeit und um ihm mehr Klebrigkeit zu geben. Das Wachs, welches nach den früheren Vorschriften letzteres bewirken sollte, ist wegzulassen.

Es sind jedoch nicht alle flüchtigen Oele zur Bereitung des Firnisses tauglich, denn sie sind nach dem Grade ihrer Empfindlichkeit sehr verschieden und geben auch nicht alle eine homogene Mischung. Das Oel der bittern Mandeln und das Kirschlorbeeröl geben den empfindlichsten Firniss, aber nach dem Trocknen bildet er keine gleichförmige Schicht. Diesem Uebelstande liesse sich jedoch durch gelindes Erwärmen der Platte begegnen, das aber nur in sehr geringem Grade angewendet werden dürfte, indem zu starke Wärme den flüchtigen Oelen und besonders dem Judenpech seine Empfindlichkeit raubt. Dasjenige Oel, welches dem Firniss die meiste Geschmeidigkeit gibt, ist das reine, nicht destillirte Spiköl. Das allervorzüglichste jedoch ist das reine durch Auspressen der Citronenschalen gewonnene Oel. Der mit demselben bereitete Firniss ist sehr gleichförmig, trocknet rascher, ist empfindlicher als der mit Spiköl dargestellte und gibt auch schärfere Conturen.

Bei den verschiedenen ätherischen Oelen, welche Niepce untersuchte, fand derselbe zwei characteristische Eigenschaften, nach welchen er dieselben in zwei Klassen theilt. Die erste Klasse enthält solche Oele, welche, wenn sie mit Schwefeläther und anderen Aetherarten vermischt werden, diese trüben, während in der zweiten Klasse solche Oele enthalten sind, die Aether nicht trüben, sondern das Benzol; diejenigen der ersten Klasse trüben dagegen das Benzol nicht.

Diese Eigenschaften sind deshalb wichtig, weil sie einen Massstab dafür abgeben, ob dieses oder jenes flüchtige Oel zu den noch näher zu beschreibenden Räucherungen brauchbar ist. Die Oele der zweiten

Klasse nämlich, welche Aether nicht, aber dafür das Benzol trüben, sind allein zu dem genannten Zwecke tauglich.

Die ätherischen Oele gruppiren sich demnach in zwei Klassen:

Erste Klasse, trübt Aether:	Zweite Klasse, trübt Benzol:
Anisöl.	Bittermandelöl.
Absynthöl.	Spiköl.
Dillöl.	Bergamottöl.
Angelicawurzelöl.	Basilienkrautöl.
Warzenpomeranzenöl.	Verschiedene Zimmtöle.
Chinesisches Anisöl.	Calmusöl.
Cedernholzöl.	Corianderöl.
Sassafrasöl.	Cubebenöl.
Citronenschalenöl.	Cajeputöl.
Bisamcitronenöl.	Gewürznelkenöl.
Kümmelöl.	Geraniumöl.
Copaivaöl.	Lavendelblüthenöl.
Sellerieöl.	Kirschlorbeeröl.
Kamillenöl.	Pfeffermünzöl.
Cardammomenöl.	Majoranöl.
Estragonöl.	Melyssenöl.
Fenchelöl.	Pimentöl.
Orangenblüthenöl.	Patchouliöl.
Ingweröl.	Poleiöl.
Wachholderöl.	Rosenöl.
Isopöl.	Rossmarinöl.
Muskatöl.	Thymianöl.
Myrthenöl.	Salbeiöl.
Petersilienöl.	Wurmsamenöl.
Pfefferöl.	Tamarindenöl.
Rautenöl.	Weinöl.
Pfefferkrautöl.	Gaultherialöl.
Sadebaumöl.	Eisenkrautöl.
Terpentinöl.	
Baldrianöl.	

Andere Flüssigkeiten, welche Aether trüben:	Andere Flüssigkeiten, welche Benzol trüben:
Rectificirtes Steinöl.	Aether.
Benzol.	Alkohol.
Schwefelkohlenstoff.	Holzgeist.
Chloroform.	

Nitrobenzol sowie alle künstlich dargestellten flüchtigen Oele haben keine Wirkung.

Es ist sehr wesentlich, dass die flüchtigen Oele, welche man benutzen will, rein und weder destillirt, noch rectificirt sind; besonders bei denen der zweiten Klasse ist hierauf Rücksicht zu nehmen, da sie durch die Destillation ihre Eigenschaft, das Benzin zu trüben, verlieren. Die Oele der ersten Klasse verlieren durch das Destilliren nicht die Eigenschaft, Aether zu trüben, selbst dann nicht, wenn sie zum Kochen

[redacted]

erhitzt werden. Das Terpentinöl trübt unter allen Oelen den Aether am stärksten. Das Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl trüben dagegen das Benzin am stärksten; ihnen zunächst stehen die verschiedenen Sorten des Lavendelöls, unter welchen das reine, nicht rectificirte Spiköl am ausgesprochensten wirkt. Die übrigen Oele bringen mehr oder weniger starke Niederschläge hervor.

Erhitzt man die flüchtigen Oele der zweiten Klasse in einem verschlossenen Gefäss, so trüben sie das Benzin noch. Das Erhitzen unter Zutritt der Luft, besonders wenn es etwas über den Kochpunkt gesteigert wird, benimmt ihnen aber sofort die erwähnte Eigenschaft. Der Zutritt der Luft bei gewöhnlicher Temperatur hat jedoch keinen Einfluss. Diese Eigenschaften der flüchtigen Oele sind sehr wichtig für die Beurtheilung ihrer Brauchbarkeit zum heliographischen Firniss oder zu den später zu beschreibenden Bedampfungen.

Nachdem Niepce die Eigenschaften aller angegebenen Oele studirt hatte, fand er als Zusatz zu dem Firnisse das aus den Schalen der Citronen gepresste Oel am tauglichsten. Er gibt als bestes Recept folgende Mischung:

Benzol	90	Gewichtstheile,
Citronenöl	10	„
Judenpech	2	„

Dieser Firniss ist viel flüssiger als die früher von ihm empfohlenen und gibt (was die Empfindlichkeit bedeutend erhöht) eine viel dünnere Schicht.

Nach dem Früheren wird die Empfindlichkeit noch beträchtlich gesteigert, wenn man den Firniss vor dem Gebrauche einige Stunden dem diffusen Tageslichte und der Luft aussetzt. Doch darf dies nicht länger als 10 bis 12 Stunden geschehen. Bei Einhaltung der richtigen Zeit hierbei erhält man alle Striche scharf und die Halbtinten des Originales sind auf der Copie alle erhalten. Dem einzigen Mangel dieses Firnisses, der darin besteht, dass er der Einwirkung des Aetzmittels nicht gehörigen Widerstand leistet, kann man leicht begegnen, wenn man die Platte nach dem Abwaschen mit dem angegebenen Lösungsmittel (Hervorrufen des Bildes) den Dämpfen der Oele zweiter Klasse aussetzt. Hierzu benutzt man am besten einen luftdicht verschlossenen Kasten, ähnlich den Daguerre'schen Quecksilberkasten. Von den angeführten Oelen ist Bergamottöl zu diesen Bedämpfungen das Beste, man darf es jedoch nicht über 70 bis 80 Grad R. erhitzen, weil sonst die Harzschicht sich unter Einwirkung der Dämpfe auflösen würde. Dieselbe soll nach dieser Operation das unveränderte, bronceartige Lüstre haben, welches die Platte vor der Einwirkung des Lichtes zeigte. Es ist rathsam, stets nur eine leichte Dampfentwickelung hervorzurufen, die Platte 2 bis 3 Minuten auszusetzen und dann die Platte einige Augenblicke an der Luft abtrocknen und schreite dann zum Aetzen. Man kann dies ohne Scheu vornehmen, denn die Bedämpfungen geben,

wenn sie gut geleitet sind, der Harzschicht eine ausserordentliche Haltbarkeit. Man muss sich sogar hüten, darin zu weit zu gehen, denn wenn die Dämpfe zu lange einwirken, so greift die Säure nicht mehr. Sollte Letzteres vorkommen, so kann man sich gewöhnlich helfen, indem man die Platte einigemale durch die Aetze zieht und dann einige Zeit an der Luft stehen lässt.

Die Wirkung der verschiedenen Oele bei ihrer Anwendung zu erwähnten Räucherungen entspricht ihrer Eigenschaft, Benzin zu trüben. Wie schon bemerkt, bringt von den verschiedenen Lavendelölen das reine, undestillirte Spiköl im Benzin den stärksten Niederschlag hervor; es wirkt demgemäss auch am energischsten beim Bedämpfen, steht aber dem Bergamottöl nach, weil es zu stark wirkt und die Platte verschmiert.

Copien, welche in der Camera obscura genommen sind und durch zu lange Exposition verschleiert erscheinen, darf man eben deshalb nur Dämpfen von Bergamottöl aussetzen.

Alle Oele, welche zum heliographischen Firnisse brauchbar sind, könnten auch in Dampfform zum Empfindlichmachen der Schicht angewandt werden; ihre Wirkung ist aber in dieser Form schwer zu reguliren.

Da die Operation des Aetzens im Vergleich mit der Uebertragung des Bildes der schwierigere Theil des heliographischen Stahlstiches ist, so räth Niepce, nur ganz vollkommen gerathene Copien zu ätzen. Das Gelingen des ganzen Processes hängt am meisten von der richtigen Beschaffenheit der Firnissschicht ab, welche frei von Staub und Luftbläschen sein muss.

Die Zeit, welche die Platte dem Lichte ausgesetzt werden muss, ist bei Anwendung der letzten, eben gegebenen Vorschriften von Niepce und besonders, wenn man das Original durch Contakt überträgt, eine ziemlich kurze.

Um den Firniss auch ohne vorherige Bedampfung vollständig der Säure widerstehend zu machen, darf man ihm nur etwas Kautschuk, in Terpentinöl gelöst, zusetzen; derselbe erträgt aber alsdann kein Erwärmen, wenn man der Copie auf die früher beschriebene Manier ein Aquatintakorn geben will; er leistet jedoch sehr gute Dienste bei der Darstellung heliographischer Bilder auf Glas, wobei man nach Anwendung des Lösungsmittels mit Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure oder mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure ätzt.

Werden zu solchen Bildern Gläser verwendet, bei denen die Farbe nur auf einer Seite in dünner Schicht aufgetragen ist, so erhält man weisse Bilder auf farbigem Grunde.

Es ist nicht zu läugnen, dass die Bedämpfungen der Harzschicht eine grosse Haltbarkeit geben und ihren Zweck vollkommen erfüllen; die Operation ist jedoch etwas schwierig, so dass ein Mittel, welches dieselbe überflüssig macht, sehr zu wünschen ist. Niepce hat ein solches nun auch in einer am 12. März 1855 der Akademie vorgelegten Abhandlung bekannt gemacht. Es besteht in Anwendung eines anderen Aetzmittels zu der ersten Aetzung. Er schlägt dazu gesättigtes Jodwasser vor. Um dieses zu bereiten, bringe man eine beliebige Quantität Jod in eine Flasche, giesse Wasser darauf, und erwärme einige Zeit bis auf 10—15 Grad R. Das Wasser wird sich mit Jod sättigen und das übrige ungelöst bleiben. Nach dem Erkalten giesse man das Klare ab oder filtrire. Die Flüssigkeit soll eine goldgelbe, nicht orangerothe Farbe haben.

Zum Aetzen übergiesse man die Platte mit dieser Flüssigkeit und lasse sie 10—15 Minuten darauf stehen; man entferne sie alsdann und giesse eine neue Portion auf, nach einiger Zeit eine dritte. Dies ist nöthig, weil das Jodwasser sehr rasch sein Jod theils an das Eisen abgibt, theils es durch Verdampfen verliert.

Das Aetzen geht auf diese Weise langsam vor sich und würde auch nicht tief genug gehen, weshalb man den Strichen zuletzt die gewünschte Tiefe durch sehr schwaches Scheidewasser geben muss. Dass beim Aetzen solcher Platten alle Kunstgriffe des Kupferstechers, als Decken der hellsten Partien u. s. w., angewendet werden müssen, dass sie überhaupt einen erfahrenen Kupferstecher erfordern, ist einleuchtend, wie denn auch Niepce seine Bilder durch den geschickten Graveur Riffaut ätzen liess.

Nachdem wir in dem Bisherigen das Verfahren von Niepce Saint-Victor in seinen verschiedenen Entwicklungsstufen verfolgt haben, wird es nicht überflüssig sein, diejenige Methode, welche sich aus den verschiedenen Abhandlungen nach Niepce's Ansicht als die beste ergibt und die bei jeder Operation zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln kurz zusammenzustellen.

a) Poliren der Stahlplatte mit Kreide, Uebergiessen mit einer Mischung aus 20 Theilen Wasser und 1 Theil Salzsäure. Nachspülen mit reinem Wasser und Trocknen.

b) Auftragen des Firnisses mittels einer lithographischen Walze. Zusammensetzung des Firnisses:

Benzol . .	90	Gewichtstheile,
Citronenöl .	10	„
Asphalt . .	2	„

Das Benzin soll frisch bereitet, ebenso das Citronenöl frisch ausgepresst und nicht destillirt oder rectificirt sein. Der Firniss soll, um seine Empfindlichkeit zu steigern, vor dem Auftragen mehrere Stunden, jedoch nicht länger als 10 bis 12 Stunden, dem Lichte ausgesetzt werden. Die Firnissschicht soll möglichst gleichförmig und dünn von einer glänzenden Bronzefarbe sein. Staub und Luftbläschen sind sorgfältig zu vermeiden. Nach dem Auftragen lasse man im Finstern bei Vermeidung jeder Feuchtigkeit trocknen.

c) Uebertragung des Bildes direct durch Contact mit einem photographischen Positiv auf transparentem Papier oder einem Glasdiapositiv.

Das Bild darf nach der Einwirkung des Lichts nicht sichtbar sein; ist dies der Fall, so war die Expositionsdauer zu gross und das Lösungsmittel wirkt nicht mehr.

d) Abwaschen der durch das Licht nicht afficirten Harzschicht mit:

Steinöl . . . . 5 Volumtheile,
Benzol . . . . 1 „

Die Wirkung des Lösungsmittels ist zur rechten Zeit durch Abspülen mit Wasser zu unterbrechen; wenn hierbei der Firniss sich von der Platte loslöst, so hat das Licht nicht genug gewirkt oder die Platte war der Feuchtigkeit ausgesetzt. Nach dem Abwaschen darf das Metall nur an den den tiefsten Schatten entsprechenden Parthien blosgelegt erscheinen, sonst gehen die Halbtinten verloren.

e) Nachdem die Platte abgewaschen, mit Wasser abgespült und getrocknet ist, setze man sie einige Zeit dem Lichte und der Luft aus, um die Firnissschicht mehr zu befestigen.

Das Bild soll alsdann scharf und klar hervortreten; erscheint es verschleiert, so war die Platte zu lange dem Lichte ausgesetzt; solche Bilder sind jedoch oft noch ganz brauchbar.

f) Bedämpfungen.

Nach der Einwirkung des Lösungsmittels (e) setze man die Platte der Einwirkung von Bergamottöldämpfen aus. Man erwärme das Oel nur bis zu 70 bis 80 Grad, so dass sich wenige Dämpfe entwickeln und wiederhole die Operation zwei- bis dreimal. Die Platte soll nach dem Bedampfen dasselbe broncefarbige glänzende Aussehen haben, wie vor der Einwirkung des Lichtes.

g) Aetzen.

Platten, welche der Operation f unterworfen waren, ätze man mit:

[redacted]

Salpetersäure 36 Grad Bé.	. . .	1	Volumtheil,
Destillirtes Wasser	. . . . .	8	„
Alkohol 36 Grad Bé.	. . . .	2	„

lasse die Aetze nur kurze Zeit einwirken, wasche die Platte mit reinem Wasser ab und trockne. Greift die Aetze nicht an, so war die Bedämpfung zu anhaltend. Man ziehe alsdann die Platte mehrere Male durch die Aetze und setze sie einige Zeit der Luft aus, was in den meisten Fällen helfen wird.

h) Aquatintakorn.

Ehe man weiter ätzt, lasse man eine Wolke von ganz feinem Harzpulver auf die Platte fallen und erwärme sie gelinde. Man erhält hierdurch das verlangte Korn und grössere Widerstandsfähigkeit des Firnisses gegen die Säure.

i) Die Aetzung wird alsdann mit verdünnter Salpetersäure ohne Zusatz von Alkohol vollendet.

Will man keine Bedämpfung anwenden, so ist bei der ersten Aetzung (g) gesättigtes Jodwasser anstatt der angegebenen Mischung zu benutzen; das übrige Verfahren (h und i) bleibt unverändert.

IV. Neuere photographische Aetzmethoden für Metall mittels Asphalt.

Die Niepce'sche Methode des Ueberziehens von Metallplatten mit empfindlichen Asphaltschichten und das Princip der Aetzung (für Hoch- und Tiefdruckplatten) wurde mit verschiedenen Varianten von den späteren Experimentatoren eingehalten und in den practischen Betrieb eingeführt. Meistens wurde eine Lösung von Asphalt in reinem, wasserfreien Benzol benützt[1]), und im Sinne der älteren Arbeiten Niepce's ein ätherisches Oel, z. B. Citronenöl[2]) oder Lavendelöl[3]) zugesetzt. — Der in früheren Jahren als Auflösungsmittel ange-

1) Z. B. von Fortier und Gobert (Phot. Corresp. 1874. S. 134). — Das Benzol und alle Materialien sollen wasserfrei sein, sonst erhält man keine glatten Asphaltschichten.

2) Lichtempfindliche Asphaltlösung im Atelier des ponts et chausées de Belgique, ist eine Lösung von 4 Thl. Asphalt, 3 Thl. Citronenöl, 100 Thl. Benzol (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1890. S. 353).

3) Geymet (Traité pratique de photogravure sur zink et cuivre. 1886) löst 5 g Asphalt in 100 ccm rectificirtem Benzol und fügt 2 Tropfen Lavendelöl zu. — Entwicklung des Bildes mit Terpentinöl. Aetzung auf Zink mittels Salpetersäure; auf Kupfer mit Eisenchlorid oder einem Gemisch von 1 Thl. Salzsäure mit 10 Thl. gesättigter Kaliumchloratlösung. — Fichtner (Phot. Mitth. 1876. S. 259) löst 5 Thl. Asphalt in 90 Thl. völlig entwässertem, reinem Benzol und 10 Thl. Lavendelöl. Entwicklung der Bilder mit Petroleum, welchem $^1/_6$ Benzol zugesetzt ist.

wendete Aether, welcher namentlich zur Asphalt-Photolithographie verwendet wurde (s. unten) kam später ausser Gebrauch, weil man bemerkte, dass man mit ätherischer Asphaltlösung weniger empfindliche Schichten erhält als mit Benzol oder Chloroform; der Grund für diese Erscheinung wurde durch Kayser's Untersuchungen (s. S. 577) aufgeklärt.

Die Anwendung des Chloroforms zur Herstellung photographisch verwendbarer Asphaltlösungen und die Erkennung der Thatsache, dass das Chloroform Bestandtheile von grösserer Lichtempfindlichkeit auflöst als der Aether, verdankt man dem Director der Wiener Hof-Staatsdruckerei Hofrath Auer (Mai 1857); es wurde damals die alte Methode der Präparation des lithographischen Steines mit Aether-Asphaltlösung fallen gelassen, und zugleich mit der Chloroform-Asphalt-Präparation der empfindlichen Schicht das Entwickeln mit Terpentinöl eingeführt, welches sich später allgemein (allerdings in Combination mit Niepce's Benzol-Asphaltlösung) einbürgerte.[1]

In der Wiener Hof-Staatsdruckerei wurde die filtrirte Lösung von 1 Thl. Asphalt in 20 Thl. Chloroform zum Uebergiessen des lithographischen Steines benutzt, um photolithographische Reproductionen zu machen. Die Chloroform-Asphaltlösung lässt sich auch für Glas (Depaquis) und Zink anwenden (vergl. Kayser S. 579), jedoch sind die Chloroformdämpfe in grösseren Massen für die Arbeiter schädlich. Man zieht deshalb reine Benzol-Asphaltlösungen vor oder wendet allenfalls Gemische von Benzol mit Cloroform (z. B. im Verhältnisse von 3 : 1 nach Depaquis) an. Der Zusatz von etwas Chloroform zur Benzol-Asphaltlösung bewirkt mitunter das glattere Antrocknen der Asphaltschichte auf Metall; durch diesen Zusatz kann man also hier und da mangelhafte Asphaltlösungen verbessern.

Roher, natürlich vorkommender Asphalt, wird gegenwärtig selten zu photographischen Zwecken verwendet; man zieht vielmehr den gereinigten und lichtempfindlich gemachten Asphalt vor.

V. Reinigung des Asphaltes durch Isolirung seiner lichtempfindlichen Bestandtheile. Neuere Asphaltverfahren.

Die ersten Versuche zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes verdanken wir Niepce de Saint-Victor (s. S. 585), derselbe gab schon im Jahre 1853 an, dass eine auf Metall aufgetragene dünne Asphaltschicht lichtempfindlicher werde, wenn man sie vor der Belichtung mit Aether wasche. Dieser Forscher erkannte somit die Thatsache, dass

1) Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1860. Bd. I. S. 106 (mit Abbildungen).

das Waschen mit Aether die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes erhöhe; allerdings erkannte er den wahren Grund dieser Erscheinung nicht, welcher darin liegt, dass der Aether die weniger lichtempfindlichen Bestandtheile des Asphaltes auflöst und den empfindlicheren Antheil zurücklässt.

Die wahre Erkenntniss der Thatsache, dass der Asphalt ein Gemenge verschiedener Harze von verschiedenem, grossem Schwefelgehalte ist, und dass diese Bestandtheile durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Lösungsmitteln zu trennen seien, verdankt man Dr. Kayser in Nürnberg (s. o.). Auf seine Untersuchungen stützen sich alle späteren Versuche und Fortschritte in dieser Richtung.

Bereits Kaiser machte die Angabe, dass man aus dem gepulverten syrischen Asphalte durch Behandlung mit Aether ausziehen solle und zur Photographie nur den Rückstand, welcher die lichtempfindlichsten Asphaltbestandtheile enthalte, verwenden solle (s. S. 581). Daraus ergibt sich unmittelbar die

I. Methode zur Gewinnung der lichtempfindlicheren Asphaltbestandtheile (nach Kayser). Gepulverter Asphalt wird mit Aether so lange geschüttelt, bis dieser nur mehr wenig gefärbt abfliesst; man lasse absetzen, sammelt den unlöslichen Rückstand auf einem Papierfilter, trocknet im Finstern und löst das Asphaltpulver in Benzol oder Chloroform auf (s. u.).

II. Methode zur Ausscheidung des lichtempfindlicheren Asphaltes aus Asphaltlösungen. Professor J. Husnik in Prag modificirte die Kayser'sche Methode in günstiger Weise folgendermassen[1]):

Husnik behandelt fein pulverisirten syrischen Asphalt mit dem doppelten Gewichte des gewöhnlichen rectificirten deutschen Terpentinöls unter zeitweisem Umrühren. Nach zwei bis drei Tagen erhält man eine sirupdicke Lösung, welche frei von unlöslichen Bestandtheilen sein muss. Durch Zusatz von Aether unter fortwährendem Umrühren wird der in Aether unlösliche, aber sehr lichtempfindliche Theil gefällt. Die nothwendige Menge Aether behufs einer totalen Fällung wird durch kleine Vorversuche festgestellt. Das Volumen der Lösung wird dabei circa um das Doppelte vergrössert. Nach einigen Stunden giesst man eine Probe der ätherischen Flüssigkeit ab und versetzt mit etwas Aether, um zu sehen, ob die Fällung eine vollständige war; wenn nicht, muss die Hauptlösung noch weiter mit Aether versetzt werden, bis schliesslich keine weitere Ausscheidung mehr erzielbar ist. Die Fällung mit

---

1) Phot. Notizen. 1886. Nr. 253; Husnik, Die Reproductionsphotographie. 1895. — Atelier des Phot. 1897. S. 100.

Aether wird bei Tage vorgenommen, da der Aether sehr flüchtig ist und die Dämpfe, mit Luft gemischt, explosiv sind.

Der Niederschlag, welcher eine teigige Masse darstellt, wird nochmals mit Aether behandelt und ein bis zwei Tage lang durchgemischt, damit das Terpentinöl und die in Aether löslichen Bestandtheile entfernt werden. Dieser Aether wird schliesslich in eine Flasche gefüllt und für eine nächste Fällung aufbewahrt. Die gefällte Asphaltmasse kommt in eine Porzellanschale und wird an einem mässig warmen Orte getrocknet. Nach einigen Tagen pulverisirt man die spröde Masse und lässt das Pulver noch einige Zeit austrocknen.

Für den weiteren Gebrauch empfiehlt Husnik, auf je 100 Theile des Asphaltpulvers einen Theil venetianischen Terpentins zuzusetzen und das Ganze in wasserfreiem Benzol aufzulösen. Um sich zu überzeugen, ob das Benzol entspricht, giesst man von der concentrirten Asphaltlösung etwas auf eine Zinkplatte und lässt ablaufen, bilden sich Tropfen und Streifen, so ist das Benzol wasserhaltig. Ist dies der Fall, so setzt man so lange alkoholfreies Chloroform zur Asphaltlösung, bis ein Aufguss auf einer Zinkplatte gleichmässig trocknet. Für den practischen Bedarf wird die concentrirte Asphaltlösung mit Benzol verdünnt, bis sie auf einer Zinkplatte nur eine lichtbraune Schichte bildet. Die Exposition dauert unter einem klaren Negativ in der Sonne zehn Minuten, im zerstreuten Lichte ein bis zwei Stunden.

Ganz analog wie die Husnik'sche Methode der Fällung von Terpentinöl-Asphaltlösung, verläuft die Fällung einer Chloroform-Asphaltlösung mittels Aether, was bereits im Jahre 1880 (Moniteur de la Phot. 1890. S. 176; Phot. Corresp. 1880. S. 246) und später von Professor Roese[1]) beschrieben wurde. Diese letztere Methode ist nach den Versuchen Eder's (Phot. Corresp. 1889. S. 6) sehr günstig, wobei man folgendermassen verfährt:

Man löst grob gepulverten, syrischen Asphalt in Chloroform zu einer dicklichen Flüssigkeit, giesst nach völliger Auflösung (d. i. nach 1 bis 2 Tagen) dreimal soviel Aether hinzu, schüttelt und lässt unter öfterem Schütteln drei Tage lang stehen. Dann giesst man den Aether ab, wäscht den ausgeschiedenen Harz mit Aether einige Male und sammelt den Rückstand auf einem Filter. Hieraus trocknet man im Finstern. Weniger günstig erscheint es, die Asphalt-Chloroformlösung in starken Alkohol giessen und kneten, wobei (nach Kayser) gleichfalls ein Theil des unempfindlichen Asphaltes entfernt wird.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1888. S. 346.

[redacted]

Der gereinigte, lichtempfindliche Asphalt kann getrocknet und im Vorrathe aufbewahrt werden. Da er von allen öligen Bestandtheilen befreit ist, so gibt er sprödere Schichten als der natürliche Asphalt; man kann durch Beimischen von etwas Lavendel- oder Citronenöl, oder auch kleinen Mengen von Weichharzen (z. B. peruvianischem Balsam) der Sprödigkeit entgegenwirken.

Zur Herstellung der Asphaltlösung löst man ungefähr 4 g des gereinigten Asphaltes in 100 g reinem Benzol auf, filtrirt und verdünnt eventuell die Lösung mit Benzol so weit, dass die Schichte, welche beim Aufgiessen auf eine Zinkplatte und Abrinnenlassen des Ueberschusses dunkel goldgelb gefärbt erscheint.

Diese Flüssigkeit wird auf je 100 ccm mit 50 Tropfen (= 3 ccm) Lavendelöl vermischt und durch Papier filtrirt. Der Zusatz von Lavendelöl ist nicht unbedingt erforderlich; es wird aber die Entwicklung klarer Bilder erleichtert. Wenn man (nach Benziger) noch einige Tropfen Anilinöl der Lösung zusetzt, so wird die Schicht zäher und zusammenhängender. Es empfiehlt sich aber, die Flüssigkeit jedesmal vor der Verwendung zu filtriren. Die Asphaltlösung arbeitet nach 1—2 Wochen in der Regel besser als frisch; man kann auch etwas Anilinviolett (gelöst in Chloroform) zusetzen, damit die Farbe des Asphaltbildes beim Entwickeln deutlicher wird.

Die polirten Zinkplatten werden damit (ähnlich wie beim Collodioniren) dünn übergossen, der Ueberschuss abgegossen, getrocknet, wobei man gegen Ende gelinde erwärmen kann und in der Regel am anderen Tage verwendet; sie halten sich jedoch viele Tage.

Die Belichtung in der Sonne (im Sommer) beträgt 10 bis 30 Minuten, im Winter bis mehrere Stunden.

Zur Entwicklung der Asphaltbilder verwendet man säurefreies, rectificirtes Terpentinöl, am besten französisches oder österreichisches Terpentinöl. Als Beschleuniger der Entwicklung bei starker Ueberexposition oder Verwendung von schwer löslichem Asphalt kann zu den vorhin genannten Oelen ein Zusatz von sogen. ungarischen oder russischen Terpentinöl gemacht werden, welche Oele das Asphaltbild viel energischer angreifen; sehr schwer lösliche Asphaltschichten, bei welchen sich das Bild nur schwierig entwickeln lässt, können sogar nur mit diesen energischer wirkenden Terpentinölsorten klar entwickelt werden; gut lösliche Asphaltschichten sollen aber mit milderen Lösungsmitteln entwickelt werden (Valenta, s. u.). Als Verzögerer der Entwicklung dient ein Zusatz von Ligroin, Benzin (Petroleumbenzin) oder Baumöl zum Terpentinöl.

Das Entwickeln geschieht am besten durch blosses Schwenken in der Tasse ohne Zuhilfenahme eines Baumwollebauschens oder dergleichen. Nachdem das Bild klar entwickelt ist, spült man mit einem Wasserstrahl gut ab, lässt abtropfen und trocknen.

Um den unangenehmen Einfluss adhärirender Wassertropfen zu vermeiden, kann man vor dem Abspülen mit Wasser die Platte mit Petroleumbenzin abspülen.

Vortheilhaft ist es, vor dem Gummiren die Platte zu belichten, weil dadurch das Bild besser haftet.

Die erste Aetze geschieht mit 1—3procentiger Salpetersäure durch 1 bis 5 Minuten. Darauf wird abgespült, gummirt und getrocknet und nach der bekannten Weise die Zeichnung mit fetter Farbe angerieben oder mit der Leimwalze eingeschwärzt und wie gewöhnlich geätzt.

V. Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes durch Einwirkung von Schwefel (sulfurirter Asphalt).

Durch Versuche, betreffend die Einwirkung des Schwefels bei höheren Temperaturen auf Coniferenharze, z. B. Colophonium, fand E. Valenta[1]) ein Mittel, solche Harze lichtempfindlich zu machen, wie er zuerst in dem „Centralorgan für Warenkunde und Technologie" (1891, Heft I, S. 19) mittheilte. Syrischer oder anderer Asphalt wird durch Incorporirung von Schwefel bedeutend lichtempfindlicher; dieses Verfahren gibt bei geeigneter Durchführung das mehrfach gesuchte Mittel an die Hand, den rohen Asphalt für photographische Zwecke ohne die bisher nothwendigen Waschungen und Fällungen mit Aether empfindlicher zu machen.

Die erwähnten Untersuchungen R. Kayser's haben dargethan, dass der syrische Asphalt in allen seinen Bestandtheilen schwefelhaltig sei und dass die Lichtempfindlichkeit der letzteren mit ihrem Gehalte an Schwefel wächst (s. oben).

E. Valenta stellte sich die Aufgabe, den syrischen Asphalt in der ganzen zu dem Versuche verwendeten Menge mindestens ebenso lichtempfindlich zu machen, wie die bis jetzt bekannten lichtempfindlichen Asphaltpräparate, womöglich aber die Lichtempfindlichkeit desselben so zu steigern, dass jene der genannten Präparate übertroffen wird.

---

1) Phot. Corresp. 1891. S. 314 und 362; 1892. S. 14.

[redacted]

Beobachtung, dass Colophonium und andere Harze bei Einwirkung von Schwefel lichtempfindlich werden.

Die bereits genannte Thatsache, dass die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes mit dem Schwefelgehalte in inniger Beziehung steht, führte Valenta seinerzeit dazu, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, durch geeignete Behandlung mit Schwefel andere Harze, z. B. die Coniferenharze lichtempfindlich zu machen [1]).

Wenn man Colophonium schmilzt und in die klare, geschmolzene Masse langsam ca. 15 Proc. Schwefel einträgt, so löst sich derselbe darinnen. Steigert man die Temperatur über 180 Grad C., so bräunt sich die Masse unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wird immer dunkler gefärbt und ist nach Verlauf mehrerer Stunden schwarz geworden. Die Gasentwicklung wird dann langsamer und hört endlich fast ganz auf.

Lässt man nun erkalten, so hat man eine schwarze, pechartig glänzende Masse von muscheligem Bruche und unangenehmem Geruche vor sich, welche schwefelhaltig ist und andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt, als das verwendete Colophonium.

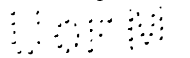
Löst man ca. 4 g dieser Masse in 100 ccm Benzol oder Chloroform, so erhält man eine tiefbraune, klare Lösung, welche auf Zinkblech aufgegossen, nach dem Eintrocknen eine dünne, goldgelbe Schicht des Harzes gibt. Wird diese Harzschicht unter einer geeigneten Matrize dem directen Sonnenlicht genügend lange Zeit ausgesetzt, so erhält man nach der Entwicklung mit Oel (und etwas französischem Terpentinöl) ein Bild, welches jedoch gegen verdünnte Säuren nicht jene Widerstandsfähigkeit zeigt, die den Asphaltbildern eigen ist. Dieser Umstand und die verhältnissmässig geringe Lichtempfindlichkeit des Präparates machen es für die Zwecke der photographischen Zinkätzung derzeit nicht gut geeignet.

Valenta's Bestreben ging daher darauf hinaus, dem natürlich vorkommenden Asphalt Schwefel zu incorporiren und dadurch seine Lichtempfindlichkeit zu steigern.

Versuche, natürlich vorkommenden Asphalt durch Einwirkung von Schwefel lichtempfindlicher zu machen.

Valenta versuchte es zuerst in analoger Weise, wie beim Colophonium beschrieben, vorzugehen; doch erwies sich diese Art der Schwefelincorporirung als nicht thunlich, indem der Asphalt schwer und unvollkommen schmilzt und verkohlt, ehe er eine egale, geschmolzene

1) S. Centralorgan für Waarenkunde und Technologie. Bd. I. S. 19.



Mischung mit dem Schwefel bildet. Deshalb versuchte er den Asphalt leicht flüssiger zu machen, indem er ihm Terpentinöl zusetzte. Die Lösung wurde auf die Siedetemperatur des Terpentinöles (164 Grad C.) gebracht, nachdem der grösste Theil des Terpentinöles verdampft war, Schwefel (ca. 7—8 Proc.) zugefügt und bis 250 Grad C. erhitzt. Es trat lebhafte Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein, das im Tiegel zurückbleibende Harz war tief schwarz gefärbt, glänzend wie Kohle und löst sich ziemlich leicht in Benzol. Bei Copirversuchen, welche damit vorgenommen wurden, konnte eine Steigerung der Empfindlichkeit bereits constatirt werden, aber durchaus nicht in dem gewünschten Masse; auch war die Schicht klebrig geworden, was ein Anhaften der Matrizen bewirkte und wahrscheinlich in entstandenen Schwefelverbindungen des Terpentinöls seinen Grund hat. Diese Erfahrungen hatten zur Folge, dass Valenta von der Verwendung des Terpentinöls sowie der hohen Temperaturen absah und nunmehr, wie folgend geschildert, vorging:

Ungefähr 10 g Schwefelblumen wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung in einem Kochkolben 100 g gepulverten Asphaltes zugefügt. Nach einiger Zeit hatte sich der Asphalt vollkommen gelöst. Von der dunkelbraunen Flüssigkeit wurde eine kleine Probe herauspipettirt, der Schwefelkohlenstoff verdunsten gelassen, das zurückbleibende Harz in Benzol gelöst und diese Lösung auf eine Zinkplatte gegossen. Die Asphaltschicht zeigte sich nicht lichtempfindlicher als der rohe Asphalt; es bewirkt also der Schwefelzusatz bei gewöhnlicher Temperatur keine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes. Es wurde nun die Lösung von Asphalt und Schwefel in Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Eine Probe ergab bereits eine wesentliche Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes im jetzigen Zustande gegenüber dem rohen Asphalt. Die Masse wurde nun vom Wasserbade entfernt und in einem Luftbade langsam bis zur beginnenden Schwefelwasserstoffentwicklung (über 180 Grad C.) erhitzt, bei welcher Temperatur man das Gemenge mehrere Stunden erhält. Während dieser Zeit entweicht fortwährend Schwefelwasserstoff, ohne dass brenzliche Producte gebildet werden, deren Auftreten immer ein Zeichen der Ueberhitzung ist, was vermieden werden muss.

Diese Methode der Herstellung des „sulfurirten Asphaltes“ mittelst Erhitzung von Asphalt und Schwefel im Luftbade bietet öfters Schwierigkeiten dar, welche hauptsächlich in der Ueberhitzung und demzufolge im Anbrennen eines Theiles des Asphaltes ihren Grund haben. Durch folgende Darstellungsweise beseitigte E. Valenta diese Uebelstände:

Der syrische Asphalt wurde durch Lösen in höher siedenden Flüssigkeiten (Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, welche sich beim Kochen mit Schwefelzusatz nicht verändern), unter Zusatz der nöthigen Menge Schwefelblumen durch Erhitzen am Rückflusskühler geschwefelt und dabei Resultate erzielt, welche entsprachen. Verwendbar ist Toluol, oder Xylol, am besten aber das im Handel vorkommende rohe Pseudocumol ($C_6H_3(CH_3)_3$ — 1·3·4 —), welches einen Siedepunkt von ungefähr 170 Grad C. besitzt[1]). 100 g roher syrischer Asphalt wurden mit der gleichen Menge Pseudocumol, in welchem 12 g Schwefelblumen früher gelöst worden waren, am Rückflusskühler gekocht. Die tiefbraun gefärbte Lösung entwickelte reichlich Schwefelwasserstoff. Als nach ungefähr 3—4 Stunden die Bildung des letztgenannten Körpers nachgelassen hatte, wurde das Cumol abdestillirt und der pechige schwarze Rückstand, in Benzol gelöst (4:100), zum Prépariren der Zinkplatten benützt Der auf diese Weise dargestellte sulfurirte Asphalt löst sich fast gar nicht in Aether, ziemlich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Terpentinölen und ist, wie Versuche zeigten, sehr lichtempfindlich. Es gelingt damit, in einem Tage bei nebeligem schlechten Wetter im December ein Bild unter einem Strichnegative zu erhalten, welches sich mit Terpentinöl (Neustädter) leicht und anstandslos entwickeln liess. Das Product ist daher empfindlicher als das auf trockenem Wege hergestellte und dürfte dies wohl hauptsächlich in dem Umstande zu suchen sein, dass durch das Erhitzen mit einer Flüssigkeit von constantem Siedepunkte jede partielle Verkohlung und Ueberhitzung ausgeschlossen ist und das gewonnene Product daher keinerlei brenzliche Producte enthält. Es ist nicht nöthig, mit dem Abtreiben des Cumols so weit zu gehen, dass ein glasiges hartes Product resultirt; ein nicht zu grosser Gehalt des Rückstandes an Pserdocumol schadet keinesfalls der Lichtempfindlichkeit desselben und gibt dabei die Garantie, dass die Masse nicht überhitzt worden ist.

Das Entwickeln des Asphaltbildes.

Das Entwickeln der mit Hilfe des sulfurirten Asphalter hergestellten Bilder kann nicht mit jedem beliebigen Terpentinöle geschehen. Gut wirkt französisches Terpentinöl (entwickelt langsam und klar), österreichisches und amerikanisches Terpentinöl, die letzteren Sorten im rectificirten Zustande (Terpentingeist). Valenta hat die hier genannten Oele näher untersucht und gibt in der folgenden Tabelle einige Daten über Brechungsexponent und Drehung der Polarisationsebene (im Apparate

1) Bezogen von Trommsdorf in Erfurt (Filiale in Wien).

von Mitscherlich bei 200 mm Rohrlänge beobachtet), weil dieselben characteristisch für die Oele sind.

	Brechungs-exponent	Drehung in Graden	Temperatur
Nenstädter Terpentinöl,			
Sorte I	1,46504	+ 106	29,5 Grad C.
„ II	1,46306	+ 101	
Französisches Terpentinöl	1,46603	— 39,5	
Amerikanisches Terpentinöl,			
Sorte I	1,46644	+ 6	
„ II	1,46693	+ 21	
Ungarisches Terpentinöl	1,46791	+ 43	
Russicches Terpentinöl	1,46820	+ 39,5	

Das Terpentinöl im nichtrectificirten Zustande enthält meist freie Harzsäuren, Ameisensäure u. dergl. Um es davon zu befreien, schüttelt man es mit kohlensaurem Kali (Pottasche). Besser ist es aber, rectificirtes Oel zu verwenden, welches fast säurefrei ist. Man lässt die Platte nach der ungefähr 10 Minuten in Anspruch nehmenden Belichtung im directen Sonnenlichte auskühlen und übergiesst sie sodann in einer Tasse mit Terpentingeist. Das Bild erscheint sehr rasch und entwickelt sich vollkommen klar. Wenn das blanke Metall der Platte sichtbar wird. unterbricht man, spült unter einem Wasserstrahle gut ab und setzt dem Sonnenlichte aus (zur Härtung des Bildes) wonach das Bild gummirt wird.

Vergleich der Empfindlichkeit des sulfurirten Asphaltes mit anderen Asphaltpräparaten.

Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden 4procentige Lösungen von sulfurirtem Asphalt, ferners von durch Fällung der Chloroformlösung mit Aether bereitetem Präparat und von sogenanntem „Husnikschen Asphalt“ auf kleine Zinkplatten aufgegossen und die Schichten gleichzeitig ungefähr 15 Minuten im directen Sonnenlichte unter Vogel's Photometer belichtet, dann die Bilder der erstgenannten Präparate mit Terpentingeist, das Husnik'sche Präparat mit ungarischem Terpentinöl entwickelt. Es zeigte sich, dass der sulfurirte Asphalt mindestens $1^1/_2$ mal so empfindlich ist als die beiden anderen Präparate.

Weitere Untersuchungen bezüglich des sulfurirten Asphaltes. Muthmasslicher Process bei der Sulfurirung.

Der syrische Asphalt besteht, wie Kayser zeigte (s. oben), aus drei verschiedenen Harzen, welche sich wesentlich von einander unterscheiden.

[redacted]

Valenta versuchte, wie viel ein während 4 Stunden geschwefelter (sulfurirter) syrischer Asphalt von den in Aether unlöslichen Harzen enthält. Zu diesem Zwecke behandelte er den sulfurirten Asphalt zu wiederholten Malen mit Aether bei Siedetemperatur des letzteren, bis sich nur mehr sehr wenig löste, und verdampfte dann den Aether der vereinigten Filtrate. Es hinterblieben (nach dem Trocknen bei 110 Grad C.) 24 Procent vom verwendeten Asphalt als ziemlich weiche, eigenthümlich riechende braunschwarze Masse. Von derselben wurde eine Probe in Aether gelöst und spectroscopisch untersucht. Es zeigten sich zwei scharf begrenzte Absorptionsbanden zwischen *D* und *E*, und daran schliessend eine continuirliche Absorption von *E* bis weit ins Ultraviolett[1]), wie sie dem im natürlichen Asphalt vorkommenden β-Harze entspricht. Durch Behandlung dieses Harzes mit Schwefel in der geschilderten Weise bei 150—180 Grad C. nimmt dasselbe Schwefel auf, und gibt die Chloroformlösung der Schmelze, mit der dreifachen Menge Aether versetzt, einen Niederschlag, was auf eine Umwandlung in schwefelreichere (lichtempfindlichere) Producte schliessen lässt.

Es liegt demzufolge die Möglichkeit nahe, bei genügend lange dauernder Einwirkung von Schwefel auf rohen syrischen Asphalt unter den genannten Umständen das ganze α- und β-Harz in höher geschwefelte Producte umzuwandeln und somit lichtempfindlicher zu machen.

Das in Aether unlösliche Harz erwies sich als schwarze, sehr spröde Masse ohne Geruch, welche einen hohen Schmelzpunkt besitzt und von Chloroform, Benzol und Terpentinöl leicht gelöst wird. Im Spectroskop untersucht, zeigten sich dieselben Erscheinungen, welche Kayser für sein Harz fand: Fehlen der Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *F* und Beginn der vollkommenen Lichtabsorption bei *F*. Das Asphaltpräparat ist sehr lichtempfindlich und kann diese Empfindlichkeit noch weiters durch Belichten in der Sonne während kurzer Zeit (da es sonst sehr schwer löslich wird) gesteigert werden.

Nach dem Gesagten scheint das α-Harz bei der Sulfurirung zuerst vom Schwefel angegriffen zu werden, da die für dasselbe characteristische dritte Bande, wie oben angegeben, im behandelten Asphalt nicht mehr vorhanden ist.

Der chemische Vorgang bei Einwirkung des Schwefels auf den Asphalt während des Erhitzens dürfte folgender sein:

---

1) Die Probe wurde mittels des Steinheil'schen Spectrographen gemacht.

Das auf Seite 578 sub a) erwähnte Harz geht in das sub b) erwähnte Harz über nach der Gleichung:

$$2(C_{32}H_{46}S) + 2S = C_{64}H_{92}S_3,$$

welche Reaction schon beim Erhitzen auf 100 Grad C. einzutreten scheint, da der Asphalt hierbei bereits lichtempfindlicher wird. Das b-Harz geht bei weiterer Behandlung und höherer Temperatur unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung in das sub c) erwähnte Harz über nach der Gleichung:

$$C_{64}H_{92}S_3 + 5S = 2(C_{32}H_{42}S_2) + 4H_2S.$$

Es scheint aber auch das c)-Harz noch Schwefel aufzunehmen und lichtempfindlicher zu werden, weil das Product des richtig geleiteten Processes lichtempfindlicher als das Präparat nach Kayser ist, wie die vergleichenden Versuche zeigten.

Versuche, betreffend die Ursache der Lichtempfindlichkeit des sulfurirten Asphaltes.

Die Frage über die wahre Ursache des Unlöslichwerdens des Asphaltes im Lichte ist gegenwärtig eine offene. Chevreul und Niepce erklärten auf Grund ihrer Versuche[1]) diese Erscheinung als einen Oxydationsprocess, zu welchem die Anwesenheit des Sauerstoffes als Element nothwendig ist; auch L. Schrank fand, dass unter einem dicht aufgeklebten Collodionhäutchen die Lichtwirkung nicht stattfindet[2]), während R. Kayser[3]) annimmt, dass keine Oxydation hierbei stattfindet, sondern dass nur eine moleculare Umlagerung der Bestandtheile des Asphaltes hierbei vor sich gehe.

Valenta wiederholte diese Versuche und fand, dass sowohl der sulfurirte Asphalt als auch roher syrischer Asphalt weder im luftleeren Raume, noch in einer Wasserstoffatmosphäre belichtet, unlöslich wird, während in derselben Belichtungszeit bei Zutritt von atmosphärischer Luft ein in Terpentinöl unlösliches Asphaltbild entsteht. Hiernach erscheint es klar, dass die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes auf einem photochemischen Oxydationsprocess beruht, wobei jedenfalls nur äusserst kleine Mengen von Sauerstoff in Betracht kommen, weil die zwischen der Asphaltschicht und der Glasmatrize einge-

1) Compt. rend., Bd. 39, S. 391 und Bd. 41, S. 549. Ferner auch Photogr. Mittheilungen, Bd. 16, S. 228.

2) Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, I. Theil, 1. Hälfte, 1891, S. 163.

3) R. Kayser, Untersuchungen über die natürlichen Asphalte. Nürnberg 1879. — Phot. Corresp. 1879. S. 168.

[redacted]

schlossene geringe Luftschicht hinreicht, das Unlöslichwerden zu bewirken.

Einflüsse einiger Zusätze zum Asphaltfirniss auf die Empfindlichkeit der Schicht.

Nachdem der Asphalt in Benzol gelöst, durch Einwirkung von Sonnenlicht bei Sauerstoffzutritt, wie angeführt, lichtempfindlicher wird, versuchte Valenta durch Einleiten von ozonisirter Luft in diese Lösung einen ähnlichen Effect zu erzielen; hierbei steigt allerdings die Lichtempfindlichkeit, allein der Ozon macht einen Theil des Asphaltes unlöslich in Terpentinöl, weshalb sich derartige Bilder nicht gut entwickeln lassen.

Zusatz von Jod wirkt ähnlich, dagegen erwies sich ein Zusatz von Chinon, von welchem er eine Uebertragung der Oxydation erhoffte, als wirkungslos.

Guajakharz, ein an sich lichtempfindliches Harz, dem sulfurirten Asphalt bis zu 20 Procent zugefügt, erwies sich insofern als von Nutzen, weil die Entwicklung des Bildes leichter klar stattfindet.

Schlussergebniss.

Es sind folgende Gesichtspunkte bei der Darstellung und Benützung des sulfurirten Asphaltes massgebend:

Für Arbeiten im zerstreuten Tageslichte und wenn besonders hohe Empfindlichkeit gewünscht wird, empfiehlt es sich, diesen Asphalt von etwa noch vorhandenem b)-Harze und von Spuren brenzlicher Producte durch Pulvern und Behandeln des Pulvers mit Aether unter Umschütteln zu befreien, was in einer weithalsigen Glasflasche mit Korkstöpsel geschehen kann. Nach genügender Einwirkung (2—3 Stunden) wird der Aether abgegossen und der ungelöste Theil getrocknet, indem man ihn auf einige Lagen Filtrirpapier in dünner Schicht ausbreitet.

Zum Gebrauche werden 4 Theile sulfurirter Asphalt in 100 ccm Benzol (nicht Benzin) gelöst, die Lösung filtrirt und eventuell so weit verdünnt, dass die Schicht, welche beim Aufgiessen auf der Zinkplatte entsteht, goldgelb gefärbt erscheint. Eine $^1/_2$—1stündige Belichtung der Lösung des Asphaltes in offener Flasche und im directen Sonnenlichte ist empfehlenswerth.)

Zur Entwicklung der Asphaltbilder verwendet man säurefreies rectificirtes Terpentinöl, am besten französisches oder österreichisches Terpentinöl. Als Beschleuniger der Entwicklung bei starker Ueberexposition oder Verwendung von nach Punkt 2 behandelten Asphalt

kann zu den vorhin genannten Oelen ein Zusatz von sogenanntem ungarischen oder russischen Terpentinöl gemacht werden, welche Oele, für sich allein verwendet, das Asphaltbild angreifen würden. Als Verzögerer der Entwicklung dient ein Zusatz von Ligroin, Benzin (Petroleumbenzin) oder Baumöl zum Terpentinöl.

Das Entwickeln u. s. w. geschieht in der bereits oben (S. 601) angegebenen Weise.

VI. Photozinkotypie mittels des Asphalt-Verfahrens.

Das Einätzen des Asphaltbildes in Zink geschieht nach der auf S. 598 angegebenen Weise; die Zinkotypien sind sehr scharf, was auch von Autotypien gilt. Nur das Chrom-Fischleim-Verfahren ist in dieser Beziehung concurrenzfähig, aber nur wegen seiner gröfseren Lichtempfindlichkeit. Ueber Aetzen in Stahl und Kupfer siehe S. 593. Selbstverständlich kann auch für Zinkflach- sowie Aluminiumdruck das Asphaltverfahren verwendet werden. Besondere Beachtung verdient das photolithographische Asphaltverfahren wegen seiner originellen Ausführung und hübschen Resultate.

Ueber Zinkflachdruck mittels des Asphaltverfahrens s. Eder's Jahrbuch für 1890, S. 358 und 1895, S. 531; über Combination von Asphalt mit Chromat-Albumin s. Eder's Jahrbuch f. 1887, S. 331; 1888, S. 491.

VII. Photolithographie mittels des Asphalt-Verfahrens.

Die ersten Versuche über Anwendung des Asphalt-Verfahrens zur Herstellung von Photolithographien rühren von Lemercier, Lerebours, Barreswil und Davanne in Paris her[1]), welche gemeinschaftlich über diesen Gegenstand arbeiteten und zwar erfolgreich, weil Photochemiker und Drucktechniker zusammenhalfen. Die Genannten stützten sich offenbar auf die Arbeiten von Niepce dem Aelteren, publicirten ihre Arbeiten im Februar 1854 und scheinen keine Kenntniss von den von Niepce de Saint-Victor 1853 publicirten Untersuchungen gehabt zu haben, oder gingen selbständig vor.

Lemercier, Lerebours, Barreswil und Davanne äufsern sich im „Bulletin de la société d'encouragement“ folgendermassen:

„Um auf Stein vermittelst der Photographie ein Bild zu erhalten, welches dieselben Eigenschaften wie die lithographische Zeichnung

---

1) Bulletin de la Soc. d'encouragement 1854, S. 84. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 132, I, S. 65.

[redacted]

besitzt, ist eine Substanz erforderlich, die folgende Bedingungen vereinigt:

1) muss sie auf dem Steine eine gleichförmige und regelmässige Schicht bilden;
2) muss sie für das Licht empfindlich sein, so dass ein späteres Abwaschen alle weissen Theile der Zeichnung blosslegen und die Halbtöne entwickeln kann;
3) muss sie auf dem Stein so haften bleiben, dass sie denselben gegen die Wirkung der Aetze schützt;
4) endlich muss sie einen Ueberzug darstellen, welcher die gewöhnliche lithographische Schwärze annehmen kann.

Als Substanz, welche obige Bedingungen erfüllt, verwenden die Erfinder das Asphalt und geben folgende Vorschriften: Man suche unter den verschiedenen Sorten diejenige aus, welche am empfindlichsten für das Licht ist. Um dies zu prüfen, genügt es, eine Auflösung davon in Aether zu machen, sie auf irgend einer Fläche, z. B. *einem Blatte Papier*, zu verbreiten und dem Lichte auszusetzen. Der beste Asphalt ist dann derjenige, welcher nach der Exposition dem Waschen mit Aether am meisten widersteht.

Von dem geeigneten Asphalt nehme man eine gewisse Quantität, die sich jedoch nur durch Erfahrung bestimmen lässt, weil die Auflöslichkeit der verschiedenen Sorten Asphalt sehr verschieden ist, zerreibe sie zu einem feinen Pulver und löse dies in Schwefeläther auf. Diese Auflösung soll auf dem lithographischen Steine eine sehr dünne regelmässige Schicht geben, welche ein Korn zeigt, und mit der Loupe betrachtet soll die Harzschicht auf der ganzen Oberfläche einen regelmässigen Bruch darbieten.

Die Feinheit des Korns ist bedingt durch den hygroscopischen Zustand des Steines (ob er feucht oder trocken ist), ferner durch die richtige Temperatur, die so hoch sein soll, dass der Aether sich rasch verflüchtigt, und ebenso durch die Concentration des Firnisses.[1])

Nach Angabe der Herren *Lemercier* etc. soll die Bildung des nöthigen Korns erleichtert werden, wenn man dem Aether etwas von einem Auflösungsmittel zusetzt, welches weniger flüchtig ist als er selbst.[2])

Um den Firniss aus Asphalt und Schwefeläther auf den lithographischen Stein aufzutragen, lege man diesen vollkommen horizontal,

---

1) Nähere Angaben über den Einfluss der Feuchtigkeit, Temperatur u. s. w. fehlen leider.

2) Es dürften hierzu die Oele erster Klasse von *Niepce* tauglich sein.

reinige ihn mittels eines Pinsels von allem Staub und giesse so viel von dem sorgfältig filtrirten Firniss darüber, als erforderlich ist, um die ganze Oberfläche zu bedecken. Was zu viel ist, lasse man an den Rändern abfliessen, fahre noch mit einem Glasstabe an diesen auf und ab, um zu verhindern, dass die Flüssigkeit von den Rändern zurücktritt und dort eine dickere Schicht bildet.

Bis die aufgetragene Harzschicht trocken ist, muss man aufs sorgfältigste allen Staub vermeiden, ja sogar jede Bewegung in der Luft zu verhüten suchen, welche die überstehende Flüssigkeit in wellenförmige Bewegung bringen und zu ungleich dicken Stellen in der Harzschicht Veranlassung geben könnte.

Wenn das Harz vollständig trocken ist, lege man ein negatives Lichtbild (auf Glas oder Papier) auf und setze den Stein dem Lichte aus. Wie lange dies geschehen muss, hängt von der Natur des Gegenstandes und der Intensität des Lichtes ab.

Sobald die Operation des Uebertragens beendigt scheint, nehme man das negative Bild fort und wasche den Stein mit Aether. Ueberall, wo das Licht gewirkt hat, ist der Asphalt unauflöslich geworden und bleibt folglich auf dem Steine haften; es löst sich dagegen an allen Stellen auf, wo das Licht durch die Schatten des Negativs abgehalten war.

War die Dauer der Exposition zu kurz, so ist das Bild auf dem Stein zu leicht und bietet keine Halbtöne dar, im entgegengesetzten Falle ist das Bild schwer und die Halbtinten sind verloren.

Es ist nöthig, beim Waschen eine reichliche Menge Aether anzuwenden, weil sich sonst Flecken bilden, die nicht mehr zu beseitigen sind.

Ist das Bild gut gelungen und trocken, so präparirt man es ganz auf dieselbe Weise wie eine lithographische Kreidezeichnung. Man säuert mit schwacher gummihaltiger Säure, wäscht mit Wasser sorgfältig ab und walzt wie gewöhnlich ein. Sollte es nöthig sein, so kann man das Bild wie bei lithographischen Zeichnungen, die dick werden wollen, mit Terpentingeist auswaschen.

Ein gut präparirter, gehörig gesäuerter Stein, dessen Asphalt nicht durch zu lange Exposition verbrannt wurde, nimmt nach Angabe der Erfinder beim ersten Einwalzen unmittelbar Schwärze an und giebt eine Zeichnung von dichtem, regelmässigem Korn, ohne dass die mindeste Retouche nöthig wäre.

Das Drucken geschieht wie bei gewöhnlichen lithographischen Zeichnungen und der Stein soll eben so viel aushalten wie eine gewöhnliche Lithographie; ja es sollen die Abzüge beim Fortdruck sogar klarer und durchsichtiger werden, als sie beim Andruck waren."

[redacted]

Im Jahre 1855 griff Prof. Mac-Pherson in Rom diese Methode der Photographie auf[1]) und in den Jahren 1856 und 1857 wurden Details seiner Methode bekannt.[2]) Dieselbe ist insofern von Wichtigkeit, als hierbei zum ersten Male zielbewusst gekörnte Lithographie-Steine benutzt und auf die Erzielung von Halbtonbildern hingearbeitet wurde. Da diese Publikation historisches Interesse darbietet, so wollen wir sie im folgenden mittheilen:

„Man nimmt ein Stück Asphalt, etwa $1^1/_2$ Zoll im Gevierte, stosst es in einem Mörser zu einem sehr feinen Pulver und schüttet dies in eine verschliessbare Flasche. Darauf werden 6 Unzen reiner Schwefeläther gegossen; das Ganze wird 10 Minuten geschüttelt und dann 5 Minuten stehen gelassen, bis der gepulverte Asphalt zu Boden gefallen ist, wobei der Aether zwar vollkommen durchsichtig bleibt, aber eine gesättigt braune Farbe erhält. Diese Flüssigkeit ist unverwendbar, sie wird in eine andere Flasche abgegossen, um später durch Destillation wieder reinen Aether daraus zu erhalten. In die den Harzsatz enthaltende Flasche werden abermals 6 Unzen reiner Aether gegossen, es wird eine Viertelstunde lang geschüttelt, der Inhalt dann durch Filtrirpapier in eine reine verschliessbare Flasche gefüllt; der zurückbleibende Satz weggeworfen. Die Flüssigkeit muss eine schön braune, durchsichtige Farbe besitzen. Man nimmt einen lithographischen Stein (die blauen sind besser als die gelben), der mit einem sehr feinen Korn präparirt ist, wie für eine Kreidezeichnung, legt ihn auf einen Tisch in einem Zimmer mit gewöhnlichem Tageslichte, aber bei Vermeidung von direkten Sonnenstrahlen, und richtet ihn mittels einer Wasserwage ganz horizontal. Es darf kein Luftzug in dem Zimmer sein, und der Arbeiter soll sich deshalb sowohl vor als während der Arbeit so wenig als möglich bewegen. Auch den Athem einige Sekunden zurückhalten, um jeden Luftstrom und so Staub abzuhalten. Man schütte so viel von der Flüssigkeit in ein Weinglas, als erforderlich ist, nur die Oberfläche des Steines zu bedecken, die Menge selbst wird nur durch Erfahrung erlernt. Nun giesse man ruhig und langsam aber regelmässig die Flüssigkeit auf die Mitte des Steines, wobei sie sich allsogleich über die ganze Oberfläche ausbreitet. In weniger als einer Minute wird der ganze Aether verdunstet sein, und eine trocken aussehende lichtbraune Fläche zurücklassen. Das Negativ, wenn es Glas ist, muss dann auf

1) Ramsey hielt hierüber einen Vortrag in der Versammlung der British Association for the advancement of science zu Glasgow im September 1855.

2) Polytechn. Notizbl. 1856, S. 89. Polytechn. Centralblatt 1856, S. 695. — Phot. Notes 1857, S. 6. — Humphrey's Phot. Journ. Bd. 8, S. 374. — Kreutzer's Jahresbericht f. Phot. 1857, S. 314.

den Stein niedergelegt werden, und zwar sorgfältig auf einmal auf den gewünschten Theil, indem es später nicht verschoben werden darf. Es ist gut, das Negativ mit Streifen von bekleistertem Papier zu umgeben, um dasselbe auf diese Art fest an den Stein anschliessen zu können, und so zu verhindern, dass Staub oder Luft zwischen den Stein und das Negativ komme. Dann kann man ihm dem Lichte aussetzen. Die Belichtung mufs nach der Erfahrung des Arbeiters geregelt werden. Nach seiner Erfahrung wechselt sie von $^1/_2$ Stunde bis zu 3 Tagen, er hält aber die letztere ohne Sonne für erfolgreicher als die von $^1/_2$ Stunde mit der Sonne. Der Stein wird dann ins Arbeitszimmer gebracht, die bekleisterten Streifen rund herum mit einem Federmesser abgeschnitten, das Negativ auf einmal behutsam emporgehoben und die Papierstreifen vom Steine entfernt. Dann wird eine Zinkbadschale horizontal auf den Tisch gestellt, so viel Aether hineingegossen, dass er eine Tiefe von $^1/_8$ Zoll hat, und der Stein mit der Oberseite nach abwärts ruhig und ohne Unterbrechung darein gesenkt. Nach 8 oder 10 Sekunden bewegt man ihn zwei- oder dreimal zu einem Winkel von 45 Grad auf und ab. Nun muss der Stein mit grosser Geschicklichkeit mit einer einzigen Bewegung umgedreht werden, so dass seine Vorderseite nach aufwärts kommt, und man lässt ein Ende desselben an der Seite der Badschale angelehnt, welche nicht mehr als 3 Zoll hoch sein soll. Ein Gehülfe giesst jetzt einige Unzen reinen Aether in ununterbrochener Bewegung vorwärts und zurück über das obere Ende des Steines. Der Aether läuft schnell ab und entfernt jene kleinen Theilchen von Harz, welche durch das Waschen im Bade nicht vollkommen abgespült wurden. Nun stellt man den Stein auf einem Tische, gegen eine Wand gelehnt, auf, und man hat das Bild auf dem Steine vor sich. Sollten die Schatten, anstatt dunkel zu sein, licht erscheinen, und die Lichter dunkel, so fand Ueberbelichtung statt, und der Stein ist unbrauchbar. Der Stein wird nun vom Drucker geätzt wie eine Kreidezeichnung, dann auf gewöhnliche Art mit Gummi bedeckt, und am folgenden Tage ist er zum Abdrucken fertig. Retouchen können nicht geschehen, Buchstaben aber mit Hilfe lithographischer Tinte nach Erforderniss beigefügt werden. Er hat 500 Abdrücke von einem einzigen Steine genommen und zwischen dem ersten und letzten keinen Unterschied bemerkt.“

Das Verfahren bot grosse Schwierigkeiten, welche Macpherson kaum bezwang und selbst Lemercier, einer der geschicktesten Lithographen seiner Zeit, sowie seine Mitarbeiter veranlassten, auf die Ausbeutung des Patentes zu verzichten (Belloc, Les quatres branches de photogr. Paris 1855). Allerdings gab Lemercier das Verfahren nicht gänzlich

[redacted]

auf, sondern suchte es allmählich zu verbessern, wozu er in seiner berühmten lithographischen Anstalt reichlich Gelegenheit hatte.

Lemercier war der erste, welcher den Nuancen-Doppeldruck im photolithographischen Halbtonverfahren einführte. Er legte in der Sitzung der französischen Photographischen Gesellschaft vom 20. Juli 1860 photolithographische Halbtonbilder vor, welche durch Abdrücke von zwei Steinen hergestellt waren; diese beiden Steine waren von einem einzigen Negativ copirt, die verschieden lang belichtet waren, so dass das eine besser die Details in den Halbtönen, das andere besser Kraft in den Schatten besafs.[1])

Lemercier war also mit dem photographischen Asphalt-Verfahren um diese Zeit sehr weit vorgeschritten.

Mittlerweile begann man auch in der Wiener Hof- und Staatsdruckerei sich mit diesen Methoden zu befassen.

Im Jahre 1857 wurde das Asphalt-Verfahren zur Photolithographie für Strich-Reproductionen (Arabesken mit Figuren) von Hofrath Auer in der Wiener Hof- und Staatsdruckerei verwendet und im Jahre 1860 beschrieben.[2]) Die bereits oben erwähnte 5procentige Chloroform-Asphaltlösung wurde durch Uebergiessen auf den lithographischen Stein aufgetragen, $^1/_4$ Stunde lang trocknen gelassen, dann ein abgezogenes Collodionnegativ aufgelegt und 1—2 Stunden in der Sonne belichtet. Hierauf wird der Stein mit Terpentinöl entwickelt (mit dem Terpentinöl in grossen Massen übergossen), mit Wasser abgespült und getrocknet.

Die Herstellung von Halbton-Lithographien mittels des photographischen Asphalt-Processes unter Anwendung des gekörnten Steines hat (neben den bereits erwähnten Arbeiten Lemercier's und Mac-Pherson's) insbesondere Carl von Giessendorf in Wien gefördert. Derselbe arbeitete in den fünfziger Jahren in der Hof- und Staatsdruckerei in Wien und kam selbständig zu Verbesserungen des Asphalt-Verfahrens auf gekörntem Stein. Anfangs der sechziger Jahre führte er sie in die lithographische Anstalt von Reiffenstein u. Rösch in Wien ein. 1864 waren solche Drucke in der Wiener Photogr. Ausstellung ausgestellt. Reiffenstein übertraf nach Giessendorf's Tod (1866) seinen Lehrer weit, aber diese Arbeiten (an welchen sich auch Ludwig Schrank betheiligte) fanden damals trotz ihrer Güte wenig Verständniss, verschwanden allmählich wieder, bis in den achtziger Jahren

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1860, S. 197; Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860, I. S. 296.
2) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. I, S. 105.

Orell Füssli in der Schweiz ein ähnliches Princip zur Ergänzung seiner farbigen Photolithographie anwendete.

Dadurch gewann das ältere Verfahren Giessendorf's und Reiffenstein's erhöhtes Interesse, weshalb Schrank (Phot. Corresp. 1889 S. 1) dasselbe genauer beschrieb: Die Asphaltlösung (entweder Asphalt-Benzol oder Asphalt-Chloroform) wurde auf den Stein gegossen; bei linearen Reproductionen auf einen vollkommen glatten, bei Halbtonmanier auf einen gekörnten Stein. Man benutzte dabei eine sehr dünne Schicht von etwa tiefbroncegelber Farbe, weil dünne Schichten in gleicher Kraft die Druckschwärze annehmen wie dichte und weniger Schwierigkeit bei der Belichtung bieten.

Wenn bei relativ stärkeren Asphaltschichten die Lichtwirkung stellenweise nicht bis an den Stein vordringt, wird beim Entwickeln das Bild unterwaschen und partienweise (vorzüglich in den Halbtönen) hinweggeschwemmt.

Aber auch bei dünnen Asphaltschichten, welche also bis zur Reife der Mitteltöne exponirt werden müssen und dann immer ein monotones Bild geben, kann man nicht sofort das Bild einschwärzen, weil die entwickelte Platte die fette Farbe überall dort, wo Asphalt liegt, gleichmässig annehmen würde.

Diesem vorzubeugen wurde das entwickelte Bild mit Ossa Sepia oder feinst gepulvertem Bimsstein durchgeschliffen. Vermöge dieser Manipulation werden die Spitzen des Kornes blossgelegt und der Aetzung zugänglich gemacht. Beharrlicheres Schleifen an einzelnen Stellen machte diese im vollendeten Drucke lichter. Man nannte diese Operation das Oeffnen der Schicht, und ihr Gelingen hing natürlich von dem grösseren oder geringeren Verständnisse des Lithographen ab. Dieser übrigens naheliegende Kunstgriff wurde lange geheim gehalten.

Die Kornspitzen, wie die den gedeckten Partien des Negativs entsprechenden Stellen zeigen nach der Belichtung, Entwicklung und Oeffnung den blanken Stein, wurden mit Gummi und Salpetersäure, wie in der Lithographie üblich ist, übergangen und nahmen hierauf die fette Farbe nicht mehr an. Um kräftige Schatten zu erhalten, wurde an den dunkel gewünschten Stellen nur wenig geschliffen oder ein zweiter Stein von demselben Negative angefertigt, jedoch mit kurzer Exposition, damit nur die Kraftstellen erschienen, und dieser Stein über den ersten monotonen gedruckt. So besteht die in der Phot. Corresp. 1865 publicirte Asphalt-Photographie aus drei übereinandergedruckten Tönen und bringt eine ganz hübsche Wirkung hervor.

Um das Jahr 1886 stellte die Firma Orell Füssli u. Co. in Zürich photolithographische polychrome Halbtonbilder aus;[1]) die für den Druck der verschiedenen Farben erforderlichen lithographischen Drucksteine wurden nach einem einzigen Negativ hergestellt; es mufs dann ein Chromolithograph zur Seite stehen, welcher sogleich auf dem Steine die nöthige Retouche (Ueberzeichnung oder Herausschleifen von Bildstellen) vornehmen kann. Das Verfahren wurde am 4. Januar 1888 für Oesterreich-Ungarn zum Patente angemeldet, aber so lange als möglich geheim gehalten. Heute weiss man jedoch das Princip des Verfahrens, welches mit dem vorhergehenden sich deckt (s. oben) und in folgendem besteht[2]): Die auf dem gekörnten Steine befindliche lichtempfindliche dünne Asphaltschicht wird unter einem verkehrten abgezogenen Negative belichtet, das Bild direct am Stein entwickelt, wodurch dasselbe, je nach der Structur des Asphaltes, ein feineres oder gröberes Korn annimmt, und damit ein Resultat erzielt, welches den Character eines Lichtdruckes zeigt. Das Asphaltbild wird mit Terpentinöl oder einem Gemisch von 6 Theilen Petroleum mit 1 Theil Benzin entwickelt.

Das Asphaltbild nimmt dann die fette lithographische Farbe mit Leichtigkeit an und widersteht gut den Säuren. Ueber die Details der Durchführung des Orell Füssli-Verfahrens darf vertragsmässig nichts mitgetheilt werden, doch hat, wie das deutsche Patentblatt mittheilt, die Firma Wetzel u. Naumann in Leipzig Anfang der neunziger Jahre ein Buntdruckverfahren mit der Asphaltmethode eingeführt, welches ähnlich sein dürfte. Die Herstellung der Drucksteine für die drei Farben vollzieht sich nach dem Verfahren von Wetzel u. Naumann in drei Stadien. Im ersten Stadium erfolgt die Belichtung des mit Asphalt überzogenen gekörnten Steines durch längere Zeit, wobei die Asphaltsteine für hellere Farben widerstandsfähiger werden, während die „Kraftsteine“ kürzer belichtet werden.[3]) Im zweiten Stadium erfolgt das Entwickeln, welches bei hellen Farbsteinen weniger lange erfolgt als bei den Kraftsteinen (Schlagschatten u. s. w.); die letzteren werden sehr stark (mit Terpentinöl) entwickelt. Die Behandlung der Farbsteine ist verschieden.

Es fehlt jetzt nur noch, dass die feinen Details auf den hellen Farbsteinen noch nicht erkennbar sind, soweit dieselben unten in kräftigen Partien sich befinden und z. B. aus Farben bestehen, welche stark

1) C. Kampmann, Freie Künste. 1893, Bd. 15, S. 101.
2) O. Volkmer, Phot. Corresp. 1889, S. 357.
3) C. Kampmann, Freie Künste, Bd. 15, S. 102.

auf die lichtempfindliche Schicht wirken, daher durch die Belichtung stark widerstandsfähig wurden. Diese feinen Partien der Zeichnung müssen zur richtigen Entfaltung der Details klar zum Vorschein kommen, sonst würde das Bild eine unscharfe Copie des Originales werden, dem die Gliederung fehlt. Dieser Mangel soll durch die Behandlung des Steines im dritten Stadium beseitigt werden, indem man das Bild noch stärker mit kräftigen Oelen, wie Terpentinbenzol, auswäscht. Weil aber bei dieser Operation auch solche zartere Stellen weggewaschen würden, welche auf dem betreffenden Farbstein bleiben sollen, so müssen dieselben zuerst mit Gummi gedeckt werden. Hierauf werden die unbedeckten Stellen, welche in diesem Stadium die Einzelheiten des Bildes noch nicht erkennen lassen (also noch eine zusammenhängende Fläche bilden), mit dem Oelpinsel kürzer oder länger bestrichen. Andere Stellen, welche weniger dunkel sind, werden nur kurz bestrichen. Dabei fangen die betreffenden Stellen des Bildes an lichter zu werden, die Einzelheiten der Zeichnung kommen nach und nach zum Vorschein, schliesslich zeigt sich das ganze Bild so, wie es sein soll. Diese Manipulation nennt man partielle Entwicklung. Zum Schlusse werden die mit Gummi gedeckten Stellen abgewaschen, und der Stein ist druckfähig. Wesentlich dürfte es zum ganz klaren Verständniss dieses beschriebenen Verfahrens beitragen, wenn wir noch den Patent-Anspruch im Worlaut, dem Photogr. Archiv 1889 entnommen, anfügen:

Patent-Anspruch Wetzel-Naumann's:

Zur Herstellung von Farbplatten für Buntdruck, ein Verfahren, darin bestehend, dass die wiederzugebende Zeichnung mittels eines einzigen Negatives auf die, den verschiedenen Farben des Bildes entsprechenden Platten übertragen wird und die solcherart hergestellten Platten in den verschiedenen Farbtonpartien dadurch abgegrenzt werden, dass zuerst die dunklen Farbtonstellen bei Entwicklung des Bildes auf der Platte gedeckt werden, hierauf bei fortgesetzter Entwicklung des Bildes auf der Platte die Abdeckung der minder dunklen Partien der Zeichnung stattfindet, und so fort mit den verschiedenen Farbabstufungen, bis am Ende der Entwicklungsperiode die nicht zu dem betreffenden Farbenton gehörigen Stellen des Bildes von der Platte verschwunden sind.

Diese beiden Verfahren von Orell Füssli und Wetzel u. Naumann sind also keine rein photographischen Verfahren, sondern beanspruchen sehr viel Retouche und Nachhilfe durch die Hand des Zeichners.

[redacted]

In neuerer Zeit beschreibt der Vicedirector der Wiener Hof- und Staatdruckerei G. Fritz das lithographische Asphalt-Verfahren in seiner gegenwärtig geübten Form:[1])

„Das Ueberziehen des Steines.

Mit einer der vorher genannten Asphaltlösungen oder mit der Lösung:

20 g Asphalt,
300 g Chloroform,
100 g Benzol und
20 Tropfen Lavendelöl

wird nun der Stein oder die Zinkplatte überzogen. Die Lösung muss dünnflüssig sein, damit sie sich am Stein gut ausbreiten kann und keine mehr oder weniger gedeckten Stellen bildet.

Die nachfolgenden Manipulationen müssen im Dunkeln ausgeführt werden.

Der Stein, welcher zur Anwendung kommt, muss gut geschliffen, mit trockenem Bimsstein nachgeschliffen, gut abgestäubt und vollständig plan sein, er darf absolut keine Vertiefungen haben, weil sich dort das Negativ nicht anlegen würde. Diese Stellen würden hohl copiren und man hätte damit ein schlechtes Resultat.

Das Quantum der beiläufig nöthigen Lösung wird nun in die Mitte eines gut geschliffenen Steines gegossen und durch Hin- und Herschwenken die Lösung möglichst gleichmässig am Stein vertheilt, zur vollständigen Vertheilung der Lösung kommt der Stein auf die Drehscheibe und wird einige Zeit in Rotation erhalten. Die Asphaltschicht muss möglichst dünn am Stein sein, etwa dass sie gelblich braun erscheint, dabei wird immer die Farbe des Steines in Betracht zu ziehen sein.

Wenn der Stein nun überall gedeckt ist, kann die Schicht sehr dünn sein, dagegen wird, wenn sie zu dick wäre, dieselbe nicht durchcopirt und würde sich mangelhaft entwickeln, indem zu viel vom Asphalt in Lösung geht. Kommen Zinkplatten zur Anwendung zum Druck, so werden sie vorher, wie oben angegeben, präparirt. Zinkplatten für Hochätzung müssen gut geschliffen und polirt sein und dürfen nicht „fetten“. Die Zinkplatten werden ebenso wie die Steine überzogen.

Das Copiren.

Wenn die Schicht vollkommen trocken ist, was ungefähr nach 15 Minuten der Fall ist, kann zum Copiren geschritten werden. Zu

1) G. Fritz, Die Photolithographie. 1894, S. 101.

diesem Zweck wird entweder das Negativ mit der Schichtseite auf den asphaltirten Stein gelegt und mit Schraubenzwingen angepresst oder es wird in eigens dazu construirten, sehr stark gebauten und mit dicken Gläsern versehenen Copirrahmen mit der Glasseite nach unten und auf das Negativ der Stein mit der asphaltirten Seite aufgelegt, der Copirrahmen sodann geschlossen und dem Lichte ausgesetzt. Die Belichtung dauert, je nach der Stärke des Lichtes und der Natur des Negatives, 15 Minuten bis zu $1^1/_2$ Stunden. Wenn die Asphaltschicht am Stein dünn und das Negativ klar war, so kann bis zu 18—20 Grad des Vogel'schen Photometers copirt werden. Immerhin erheischt diese Art von Copirung eine ziemliche praktische Erfahrung, weil verschiedene Faktoren, wie die Stärke der Asphaltschicht, die Dichte des Negativs, sowie die Feinheit der Zeichnung zu berücksichtigen sind. Man wird daher begreifen, dass die Asphaltschicht immer möglichst gleichmässig aufgetragen werden muss.

Wenn zu lange copirt wurde, entwickelt sich der Stein entweder gar nicht oder nur stellenweise, ist dagegen nur wenig copirt, so geht die Zeichnung entweder ganz oder theilweise in Lösung. In beiden Fällen erhalten wir ein ungenügendes Resultat. Sehr klare Negative in den Zeichnungsstellen und möglichst gut gedeckt im Planium sind hier mehr wie beim Chrom-Gelatine-Process eine Bedingung für gutes Gelingen.

Das Entwickeln und Einschwärzen.

Nach der richtigen Copirung wird der Rahmen sammt dem Stein in die Dunkelkammer gebracht, derselbe aus dem Copirrahmen herausgenommen und zum Entwickeln geschritten. Für gewöhnlichen syrischen Asphalt kann rectificirter Terpentin verwendet werden und kann man auf zweierlei Weise vorgehen. Der Stein wird in eine Untertasse möglichst wagrecht gelegt und sodann mit Terpentin übergossen, den man eine Weile am Stein stehen lässt, dann in die Tasse abgiesst. Nun kommt neuer Terpentin auf den Stein und zwar so lange, bis die Zeichnung rein und klar zum Vorschein kommt. Der abgelaufene Terpentin kann für Waschzwecke verwendet werden. Man kann aber auch einen Rand von erwärmter Guttapercha um die Zeichnung machen, dann Terpentin aufgiessen und den Stein so lange auf- und abbewegen, bis die Zeichnung entwickelt ist.

Die stark lichtempfindlichen Asphaltsorten von Husnik und Valenta sind in Terpentin wesentlich leichter löslich wie der gewöhnliche syrische Asphalt. Man muss beim Entwickeln recht vorsichtig zu Werke gehen und den Terpentin am Stein nicht längere Zeit stehen lassen, sondern denselben in geeigneter Stellung damit nur übergiessen und gleich

[redacted]

ablaufen lassen. Das Uebergiessen kann nach Bedarf wiederholt werden. Sehr sicher und gut lässt sich entwickeln, wenn man die Hälfte Leinöl und Terpentin anwendet, was allerdings den Nachtheil hat, dass der Stein fett wird, was sich aber vom geschickten Drucker beheben lässt.

Nach dem Entwickeln wird der Stein unter starker Wasserbrause gewaschen, dann im Lichte trocknen gelassen, da hierdurch die Asphaltschicht gegen die Aetze widerstandsfähiger wird und dann mit neutralem oder sehr wenig angesäuertem Gummi überzogen. Nach dem Gummiren trocknet man wieder und lässt den Stein mindestens einige Stunden ruhig stehen, worauf zum Einwalzen, Aetzen und endlich zum Scharfätzen geschritten werden kann.

Die Zinkplatte wird nach dem Entwickeln gleichfalls gut abgespült, sodann trocknen gelassen, mit dünner Gummilösung, hierauf mit Aetze aus Galläpfeltinktur oder Gallussäure und Phosphorsäure behandelt und eingeschwärzt.

Copien auf Zinkplatten für Hochätzung werden nach dem Entwickeln gummirt, und wenn die Asphaltschicht unverletzt ist, ohne mit dem Schwamm anzureiben, was die Zeichnung verdickt, in sehr verdünnter Salpetersäure durch einige Minuten angeätzt.

Viele Steindrucker haben die Gewohnheit, was übrigens bei manchen Umdrucken nothwendig ist, die Copie mit fetter Farbe anzureiben. Es ist dies folgender Vorgang: Fette Umdruckfarbe wird mit etwas Terpentin verdünnt und mit einem weichen Schwamm wird die Zeichnung, nachdem der Stein gummirt, trocknen gelassen und dann gewaschen wurde, mit dieser verdünnten fetten Farbe überwischt, wobei sich die Farbe an den Zeichnungsstellen absetzt, dieselben verstärkt, bei nicht sehr vorsichtiger Manipulation aber zugleich verdickt. Dies ist bei Asphaltcopien vollständig unnütz und für andere direkte Copien sowie auch für gute Chrom-Gelatine-Uebertragungen in den meisten Fällen entbehrlich. Der belichtete Asphalt verbindet sich so innig mit dem Stein, dass ein Verstärken mit fetter Farbe gar nicht nothwendig, ja vollständig zwecklos ist, weil die Farbe die harte Asphaltschicht weder durchdringen noch mit derselben sich verbinden kann. Die Asphaltschicht allein ist auch gegen jede Aetze so widerstandsfähig, dass es auch nach der Richtung unnütz ist, sie zu verstärken."

Eckstein's Steinheliogravure.

In neuerer Zeit arbeitet Eckstein eine Methode der Asphalt-Lithographie aus, welche er „Steinheliogravure" nennt.[1])

---

1) O. Volkmer, Phot. Corresp. 1896, S. 3. Eder's Jahrb. f. Phot. 1890, S. 367.

Eckstein hat zur Durchführung seiner verschiedenen photographischen Aufgaben, sowie Reproductionen im Kunstfache, ganz originelle Verfahren der Litho- und Photolithographie ersonnen und neuestens sogar eine Art Photogravure in Stein, mit welchem letzteren Verfahren Gegenstände im Kunstfache nach photographischen Naturaufnahmen mit Tonabstufungen, in einer oder in mehreren Farben reproducirt werden können, die Herstellung erfolgt manchmal selbst mit nur einem Druck.

Die Basis zu diesen diversen Verfahren auf Stein bildet ein mit grofser Sorgfalt und Accuratesse hergestellter Raster-Mutterstein.

Hierzu nimmt man einen Stein bester Qualität, nämlich von grauer Farbe, welcher vor allem keine kalkigen Flecke, Adern oder Löcher besitzen darf. Derselbe wird an seiner Oberfläche mit feiner Oxalsäure und Wasser mit einem groben Tuch polirt, bis die Oberfläche gleich einem Krystalle glänzt. Hierauf bekommt die so polirte Oberfläche des Steines eine sehr dünne, aber gleichmässige Asphaltschicht. — Die Lösung hierzu besteht aus:

5 Theilen Asphalt,
6 „ weissem Wachs,
6 „ Stearinsäure,

welcher Mischung man während des Kochens tropfenweise eine Lösung von 2 Theilen Soda zusetzt. Diese ziemlich harte Mischung wird in Terpentinöl gelöst, filtrirt und in gut verspundeten Flaschen zum Gebrauch aufbewahrt.

Man giesst nun in die Mitte des horizontal gestellten Steines eine entsprechende Menge von dieser Asphaltlösung und vertheilt sie durch Anwendung einer lithographischen Farbwalze, bis der Ueberzug vollständig gleichmässig geworden und eine lichtbraune Färbung zeigt.

Ist diese Schicht erhärtet, so werden mit einer Liniir- oder Rastrirmaschine durch die ganze Oberfläche des Steines mit dem Diamanten feine parallele Linien gezogen, welche so nahe liegen, dass selbe dem Auge wie ein flacher Ton erscheinen. Dabei kommen 8 bis 10 Linien auf 1 mm.

Nachdem die Rastrirung mit der Maschine vollendet ist, wird der Rand des Steines mit einer etwa $1/_2$ cm hohen Schicht von Wachs umgeben und dann der Raster geätzt. — Eckstein führt dies in einem eigenen Locale durch, woselbst eine Wasserbrause installirt und darunter ein grosses, entsprechend tiefes Wasserbecken, als eine Art Aetzbottich, placirt ist. Der Stein wird nun im Aetzbottich in einen eisernen Rahmen gelegt, mit einer Wasserwaage sorgfältig horizontal gestellt und darin mit Schrauben befestigt.

[redacted]

Hierauf wird die bereits vorgerichtete Aetzflüssigkeit, bestehend aus:

16 Theilen reiner Salpetersäure,
60 „ 36gradigem Alkohol und
3500 „ Regenwasser,

rasch und gleichmässig darübergegossen, mit der Uhr in der Hand genau eine halbe Minute einwirken gelassen, hierauf schnell der Stein mit seinem Rahmen gegen die Tiefe des Wasserbeckens geneigt und mittels der Brause ein kräftiger Wasserstrahl darüber laufen gelassen.

Der Stein wird dann eingeölt, der Asphaltüberzug mit Terpentinöl entfernt, dem Raster die Farbe gegeben, womit er zum Abnehmen von Ueberdrucken bereit ist und den sogenannten Mutter-Rasterstein bildet.

Je nach der Beschaffenheit des zu reproducirenden Originales kann man einen einfachen, doppelten und vierfachen Umdruck desselben auf Stein machen, womit der einfache parallele Raster, der einfach und dreifach gekreuzte Raster, Fig. 139, 140 und 141, entsteht. Der letztere gibt dem Bilde ein sternchenartiges Korn und eignet sich besonders für Reproductionen mittels der Stein-Photogravure.

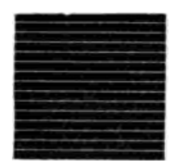


Fig. 139.

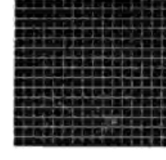


Fig. 140.

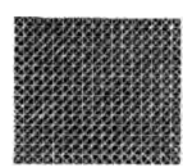


Fig. 141.

Zur Herstellung eines Steines mit Rasterumdruck in einer der vorhergehend bemerkten drei Arten wird ein glatt geschliffener und gut mit Oxalsäure polirter Stein vorgerichtet. Man macht sich dann auf eigens zum Ueberdruck gestrichenem Papier einen Abzug vom Mutter-Rastersteine, feuchtet denselben von rückwärts und, wenn er halb trocken geworden, legt man ihn auf den glatt polirten Stein und macht den Umdruck. Hierauf behandelt man den Stein auf seiner Oberfläche mit warmem Wasser, um das Papier abzuheben und das Rasterbild am Stein sitzen zu haben; mit kaltem Wasser wird hierauf der Umdruck ausgewaschen.

Weil das Glattpoliren des Steines mit Kleesalz geschieht, so muss vor dem Abdrucke des Rasters der Stein von jeder Spur Kleesäure befreit sein, weil sonst der Ueberdruck beim Entwickeln mit fortgeht und das Resultat mangelhaft wird.

Macht man hierauf in analoger Weise senkrecht zur ersten Linienlage einen zweiten Umdruck oder nach beiden diagonalen Richtungen

einen dritten und vierten Umdruck, so erhält man die Rasterarten ad Fig. 140 und 141. — Zum Schlusse wird der Raster mit Colophonium eingestaubt, der Ueberschuss des letzteren mit einem Pinsel aus Baumwollbäuschchen gut entfernt und das Colophonium mit Aether an das Rasterbild angeschmolzen. — Ein so vorgerichteter Stein ist nun zur Herstellung einer Stein-Photogravure verwendbar.

Zu diesem letzteren Verfahren der Reproduction benöthigt man ein sehr klares und weiches photographisches Negativ, von dem ein Glaspositiv in Kohle abgenommen wird. Unter diesem Glaspositiv wird dann gewöhnliches Pigment-Gelatinepapier, welches durch doppeltchromsaures Kali lichtempfindlich gemacht wurde, während 10 bis 30 Minuten dem Lichte ausgesetzt und mit Vogels Photometer auf 14—16 Grad copirt.

Das copirte Pigmentpapier wird nun im kalten Wasser kurz angefeuchtet, mit der Pigmentfläche auf den bereits vorgerichteten Rasterstein aufgelegt und mit einem Guttaperchalineal hermetisch an den Stein aufgestrichen, damit zwischen Pigmentpapier und Stein keine Luftblasen sitzen bleiben.

Man legt jetzt den Stein in einen Trog mit warmem Wasser von 40—45 Grad C., welches Wasserbad durch Nachgiessen von warmem Wasser wirksam erhalten wird. Nach etwa 5 Minuten löst sich das Papier vom Steine los, man zieht es nach und nach sorgfältig ab. Der Stein wird weiter im Bade durch Schaukeln desselben mit warmem Wasser überfluthet und so nach und nach das Kohlebild am Stein entwickelt, bis es ganz klar hervortritt, man hat am Steine ein negatives Bild. Der Stein wird hierauf sorgfältig durch 5 bis 6 Stunden getrocknet.

Nun wird das Bild in den Stein eingeätzt. Hierzu nimmt man Eisenchloridlösungen von verschiedener Concentration und zwar von 40, 37, 33 und 30 Grad Beaumé. — Man fängt mit der 40gradigen Lösung die Aetzung an. Das Eisenchlorid wird zuerst die dünne, noch übrig gebliebene, erhärtete Pigmentschicht auflösen und findet dann seinen Weg nach den offenen Rasterlinien, woselbst es den Stein angreift und die tiefsten Partien einätzt. Langsamer löst das Eisenchlorid auch die dickere Pigmentschicht und fängt auch dort an anzugreifen, zu ätzen, doch weniger tief.

Durch Uebung und gutes Auge erkennt der Operateur, wann die vier Flüssigkeiten der Aetze nach einander zur Verwendung kommen. Die 30gradige Flüssigkeit, also die an Eisenchlorid ärmste Lösung, kommt zuletzt in Anwendung und hat in Folge des grossen Wassergehaltes lösende Kraft für die ganz durch das Licht erhärteten Pigmentschichten. Sobald das Bild durch die Aetzflüssigkeit den richtigen

[redacted]

Charakter zeigt, wird der Stein schnell unter die Wasserbrause im Troge gebracht und mit reinem kalten Wasser rasch abgespült. Hierauf wird die Bildfläche mit Terpentin übergossen, um die Gelatineschicht und Rasterbildfarbe abzubringen, zum Schlusse gut mit der Wasserbrause abgewaschen und in der Zimmerwärme oder an der Sonne getrocknet.

Die Zeichnung sitzt nun als ein Rasterbild, tief geätzt, im Steine. Man ölt jetzt noch den Stein ein, gibt Farbe und behandelt ihn weiter so wie eine gewöhnliche Steingravure.

Der Stein kann nun in einer Farbe oder in mehreren Farben gleichzeitig zum Abdrucke genommen werden. Die letztere Methode liefert z. B. die sogenannten *Photo-Aquarelle*. Der Vorgang des Druckes hierbei ist folgender:

Das ganze Bild bekommt zunächst mit Tampon aufgebracht einen Localton in brauner Farbe, oder auch grau, selbst violett, je nach dem Charakter des Colorits. Dann legt man für die einzelnen Farben Masken auf das Steinbild, durch welche mit einem kleinen Tampon die betreffende Farbe über den Localton auftamponirt wird, dabei genügt schon eine ganz leichte Berührung des Tampons mit dem Steine, die Farbe abzusetzen. Sind dann in diesem Sinne die verschiedenen Farben aufgebracht, so macht man von dem auf diese Weise in Farbe gestellten Stein mit einem Male den Abdruck, und die Resultate sind sehr schön und überraschend, wie die ausgestellten Objecte, Seelandschaften, zeigen.

Nicht uninteressant ist auch das Verfahren *Ecksteins*, wie man eine für den Schwarzdruck auf Stein gravirte oder in Kupfer gestochene Karte, durch Tiefätzung auf dem Steine, *in eine Karte zum Farbendruck* umsetzen kann.

Hierzu werden ebenso viele glatt geschliffene und gut polirte Steine, als man Farben beim Drucke zur Anwendung bringen will, mit einer filtrirten Lösung von Asphalt gleichmässig überzogen, nach erfolgter Trocknung der Schicht von dem gravirten Originalsteine oder der Kupferdruckplatte Umdrücke gemacht und das Bild mit Broncepulver eingestaubt. Diese Arbeit musste im Dunkeln geschehen.

Die Steine werden hierauf am Lichte exponirt, der Asphalt erhärtet, ausgenommen unter dem mit Broncepulver eingestaubten Bilde, welches in Terpentin gelöst, vollkommen blossgelegt, mit frischem Wasser abgespült wird.

Vor der Aetzung werden noch die nicht gewünschten Theile des Umdruckes mittels eines Pinsels mit Asphaltlösung gedeckt. Z. B.: Soll bei einer Karte der Stein für den Blaudruck der Hydrographie dienen, so werden nur die Wasserlinien und deren Beschreibung offen gelassen,

alles andere aber gedeckt; am Strassensteine für den Rothdruck nur die Strassen offen gelassen u. s. w.

Hierauf geschieht die Aetzung mit verdünnter Salpetersäure. Der Stein wird hierauf mit Wasser abgespült, getrocknet, eingeölt, mit Aether abgewaschen, mit der betreffenden Farbe die erhaltene Gravure eingerieben, und ist zum Drucke reif.

Das k. k. militär-geographische Institut hat nach diesem Verfahren seine in Farbendruck hergestellte „Uebersichtskarte von Mitteleuropa“, 1:750000, von heliographischen Platten übertragen, hergestellt, welches Kartenwerk eine Musterleistung von Farbendruck genannt werden muss.

VIII. Photographische Asphaltprocesse unter Mitwirkung galvanischer Verfahren.

Baldus führte 1854 die galvanische Aetzmethode ein, indem er eine mit einem Asphaltbilde überzogene Metallplatte in ein Bad von Kupfervitriol brachte, sie zur Anode einer galvanischen Batterie machte und die Auflösung des Metalls dadurch herbeiführte.[1])

Prof. Mac-Pherson beschrieb 1855 ein Verfahren, wie mittels des Asphalts Druckplatten herzustellen sind, welches in folgendem bestand: Eine Kupferplatte wird mit einer Lösung von Asphalt in Aether überzogen, getrocknet, unter einem Positiv belichtet, das Asphaltbild mit Aether entwickelt und dann die Platte galvanisch vergoldet. Das unlösliche Asphaltbild wird nun auch entfernt (z. B. mit Benzol oder Chloroform) und die Platte geätzt. Dort, wo Gold sich befindet, bleiben erhabene Stellen und man erhält eine Hochdruckplatte. Bei Anwendung eines Negativs wird eine Tiefdruckplatte erhalten.[2]) (Vgl. auch S. 624.)

IX. Umdruckverfahren von Asphaltbildern.

Das directe Copiren von Bildern auf Asphaltschichten führt nur dann zum Ziele, wenn man die Exposition so weit treibt, dass die Lichtwirkung bis zur Unterlage dringt und den Asphalt bis dorthin schwer- oder unlöslich in den Entwicklungsbädern (Terpentinöl) macht; durch successive Anwendung verschieden energischer Lösungsmittel oder durch Aufschleifen gewisser Partien kann man wohl auf

1) Cosmos Bd. 4, S. 615; Liebig's Jahresber. f. Chemie 1854, S. 202; Silliman's American. Journ. (2) Bd. 18.

2) Cosmos Bd. 7, S. 435. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 138, S. 393.

indirectem Wege eine Art von Halbtönen erzeugen (s. S. 612), welche jedoch nicht mit Halbtonbildern, wie sie das Pigmentverfahren liefert, wetteifern kann. Man fasste wohl auch die Idee,[1]) das Asphaltverfahren ähnlich wie den Pigmentdruck, zu einem Uebertragungsverfahren auszubilden, aber die geringe Adhäsionsfähigkeit des wenig fetten Asphaltbildes setzt grosse Schwierigkeiten entgegen. Reibt man dagegen das Asphaltbild mit fetter Farbe an, so gelingt der Umdruck auf Stein und Metall; dann ist allerdings kein Vortheil gegenüber den lichtempfindlicheren Chromatmethoden erreicht.

Director Kyrkow in Sofia wendete ein Umdruckverfahren eines Asphaltbildes vom Zink auf Stein in folgender Ausführungsart an[2]): Ganz dünnes, feingeschliffenes, polirtes und mittels eines Salpetersäure-Alaunbades mattirtes Zinkblech wird mit Asphaltlösung übergossen und in der üblichen Weise darauf ein Bild copirt. Das entwickelte Asphaltbild wird gummirt, mit lithographischer Uebertragungsfarbe eingeschwärzt, mit der Bildseite auf einen fein polirten Stein gelegt und entsprechend durch die Presse gezogen. Es erfolgt ein, in seinen Dimensionen genau richtiger Umdruck auf den Stein, welcher in der für Steindruck üblichen Weise druckfertig gemacht wird. Kyrkow nennt sein Verfahren „Rapid-Reportprocess“.

Baron Hübl bemerkt, dass der Druck zwischen Zink und Stein hart ist und deshalb grosse Schwierigkeiten bereite. Nichtsdestoweniger verdiene Kyrkow's Methode für einzelne Fälle Beachtung.[3]) (Das Fischleim- oder Chromeiweiss-Verfahren auf Zink oder Aluminium dürfte leistungsfähiger sein; abgesehen von den am leichtesten zu behandelnden üblichen photolithographischen Chromgelatine-Umdruckpapieren.)

X. Heliographische Gravirung auf Marmor und lithographischen Stein. Heliographische Damascirung.

Das Asphaltverfahren wurde insbesondere von Niepce de Saint-Victor zur heliographischen Gravirung auf Marmor und lithographischen Stein, zur Verzierung derselben sowie zu heliographischen Damascirungsarbeiten benutzt, (Compt. rend. Bd. 43, S. 874 und 913; Dingler's Polytechn. Journal Bd. 143, S. 123; Kreutzer's Jahresber. d. Photogr. 1857, S. 120) und zwar in folgender Weise:

1) Gravirung auf Marmor und auf lithographischen Stein als Verzierung. Niepce übergoss Marmor mit seiner lichtempfind-

1) Z. B.: Prof. Schultner (s. Phot. Corresp. 1889. S. 3).
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 464 und 1895. S. 531.
3) Phot. Corresp. 1894. S. 322.

lichen Asphaltlösung (4 Gr. Asphalt, 80 Gr. Benzol und 10 Gr. Citronenöl), belichtete unter einem Positiv, entwickelte und ätzte den Stein mit verdünnter Salpetersäure tief.

Will man Verzierungen sehr tief ätzen, so überziehe man nach dem ersten Aetzen den Stein wieder mit heliographischem Firniss, ätze dann nochmals und wiederhole diesen Vorgang. Das Aufperlen der Luftblasen darf während des Aetzens nur sehr schwach vor sich gehen.

2. Lithographischer Druck mit gravirtem Steine. Um lithographische Steine zum Abdrucke zuzubereiten, muss man Steine von feinstem Korne wählen, sie sehr gut poliren, dann wie oben verfahren, doch das Aetzen nicht zu weit treiben. Es wird nun der Firniss beseitigt, der Stein dann mit Alkohol und einem weichen Leinenstücke gereinigt, ammoniakalisches Wasser darüber laufen gelassen, die Gravirung mit fetter lithographischer Schwärze ausgefüllt, der Stein hernach abgewischt und neuerdings gereinigt, so dass die Schwärze nur in den Vertiefungen der Gravirung zurückbleibt.[1]) Nun überfährt man die ganze Oberfläche des Steines mit einem in das angesäuerte Wasser getauchten Pinsel, wodurch die glatten Flächen matt werden, über die man dann mit einem in Gummiwasser getauchten Schwamme fährt, das auf den matten Stellen haften bleibt. Wird nun mittels einer Walze lithographische Schwärze auf den Stein aufgetragen, so schwärzen sich bloss die Striche der Gravirung und man kann abdrucken. Um den Stein zum Hochdruck zuzubereiten, wird nach dem Aetzen der Firniss entfernt, der Stein mit Alkohol gereinigt, dann mit Gummiwasser überzogen, das sich auf dem matten Grunde des Steines festsetzt, hernach werden die erhöhten Stellen mit einem in Alkohol getauchten Leinenstück gereinigt, und man kann sie nun mit der Walze schwärzen.[2])

3. Heliographische Damascirung. Es kann dies auf zweierlei Weise geschehen. Man verkupfert mittels der Batterie eine polirte Stahlplatte, überzieht sie mit heliographischem Firniss, überträgt durch Auflegen oder in der dunklen Kammer eine Zeichnung darauf, entfernt dann den vom Licht nicht geänderten Firniss mittels eines Gemisches von Benzin und Naphta, löst den so blossgelegten Theil des Kupfers mit Chromsäure auf, vergoldet dann das Kupfer durch Eintauchen und hat nun eine Stahlzeichnung auf Goldgrund. Oder zweitens, man bringt den empfindlichen Firniss gleich auf die polirte Platte, erzeugt das

---

1) Um mehr Schwärze in die Vertiefungen zu bringen, kann man die erste Schichte einige Tage lang trocknen lassen und dann eine zweite darauf bringen.

2) Zum Hochdruck muss man ein negatives photographisches Bild anwenden.

Bild wie früher und vergoldet dann mit der Batterie alle Stahltheile, die mit dem vom Lichte nicht geänderten Firnisse bedeckt waren. Auf ähnliche Weise kann man auf einer Silberplatte arbeiten, um Zeichnungen in Gold oder Silber zu erhalten, so wie man auch Zink verkupfern kann. So oft man durch Auflegen eine ornamentale Zeichnung mit flachen Tinten abnehmen will, benutze man einen mit dem empfindlichsten Asphalt bereiteten Firniss, weil dieser der Wirkung der Batterie mehr widersteht.

Die letztangegebene Art der Erzeugung von Damascirung erfand Charles Nègre ungefähr gleichzeitig, ja vielleicht sogar vor Niepce.[1]) Nègre bediente sich dazu verkehrter negativer Bilder oder gewöhnlicher positiver und negativer. Die ersteren werden unmittelbar in der Kammer erhalten, wenn man das mit einer Eiweiss- oder Kollodschichte versehene Glas mit der freien Glasseite gegen den aufzunehmenden Gegenstand gerichtet in die Kammer bringt. Bei Papierbildern wird ein Prisma oder ein ebenes Glas oder ein Metallspiegel unter einem Winkel von 45 Grad an dem Kopf des Objectives befestigt. Von einem durchsichtigen Papiernegativ erhält man ein solches verkehrtes Bild, wenn man es mit dem Rücken auf die Metallplatte bringt. Ueberträgt man ein gewöhnliches Kollodbild auf Papier, Guttapercha oder einen beliebigen anderen durchsichtigen Stoff, so erhält man auch eine verkehrte Vorlage. Von einem gewöhnlichen positiven Bilde erhält man ein verkehrtes negatives, indem man dieses in der Kammer mittels durchscheinendem Licht erzeugt, wobei die Rückseite des durchsichtig gemachten positiven Bildes gegen das Object gewendet ist. Er überzieht nun eine polirte Metallplatte von Eisen, Stahl, Zink u. dgl. mit einer organischen, gegen das Licht empfindlichen Schichte nach Niepce, Talbot u. a., und erzeugt darauf ein Bild durch ein verkehrtes negatives für den Kupferdruck, hindurch ein gewöhnliches positives für den Buchdruck und durch ein gewöhnliches negatives für blosse heliographische Damascirung. Er löst dann die vom Lichte nicht getroffenen Ueberzugsstellen auf und bringt darauf einen galvanischen Niederschlag eines minder oxydirbaren Metalles an, z. B. auf Zink, Eisen und Stahl von Kupfer, Silber, Gold, Platin; auf Kupfer und seinen Verbindungen, auf Silber oder Aluminium und ihren Legirungen einen von Gold oder Platin; auf Gold von Platin u. s. w. Nach der heliographischen Ein-

1) Bull. Soc. franç. 1857. S. 334. Nègre nimmt das Erfindungsrecht hierfür für sich in Anspruch (Compt. rend. 1857. S. 915; Cosmos Bd. 9. S. 522).

wirkung und vor dem Eintauchen der Metallplatte in die galvanischen Bäder ist es gut, die Zeichnung einer Beize in verdünnter Klee-, Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure u. dgl. auszusetzen. Er entfernt auf bekannte Weise die lichtempfindliche Schichte und hat dann eine einfache heliographische Damascirung erhalten. Durch Oxydirung der freien Stellen durch Tieferätzen, durch galvanische Auflagerungen und andere, schon vor ihm angegebene Mittel erhält er decarirte Platten.

Alle diese verschiedenartigen Anwendungen des Asphaltes sind nicht nur vom Standpunkte der Entwicklungsgeschichte der Photographie interessant, sondern repräsentiren Anwendungen der Photographie zu verschiedenen industriellen Zwecken, für welche sinngemäss nicht nur Asphalt, sondern zahlreiche andere, später bekannt gewordene Verfahren mit Chromaten (Chromeiweiss-, Pigment-, Fischleimprocess u. s. w.) angewandt werden können.

[redacted]

Autoren-Register.



[redacted]

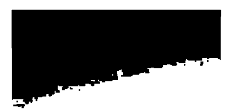
[redacted]

Sach-Register.

[redacted]

[redacted]





Schlusswort
zum
„Ausführlichen Handbuch der Photographie“.

Mit dem vorliegenden Hefte gelangt die neue Auflage des „Ausführlichen Handbuchs der Photographie“ zum Abschluss. Das erste Heft dieses Werkes erschien vor 14 Jahren und dasselbe nahm mich unausgesetzt in Anspruch, soweit ich während meiner Berufsthätigkeit und neben meinen eigenen wissenschaftlichen Arbeiten Zeit gewinnen konnte. Als ich in der Mitte der siebziger Jahre das Gebiet der selbständigen Forschungen auf photographisch-chemischem Gebiete betrat, fanden sich in der Fachliteratur wohl vortreffliche Lehrbücher vor, es mangelte aber ein historisch-encyklopädisches Handbuch, welches Gelegenheit zur Informirung über die Arbeiten und Versuchsresultate vorhergegangener Forscher geboten hätte. Ich war deshalb genöthigt, die Literatur aus den meistens schwierig zugänglichen Quellen zu studiren, zu sichten und kritisch durchzuarbeiten, wenn ich meine eigenen Arbeiten in der mir passenden Form fundiren wollte. Dies war der Ausgangspunkt zu meinem „Handbuch“, welches consequenter Weise auf breiter Basis angelegt sein musste, und besonders die chemische Grundlage der photographischen Processe berücksichtigte. Diese Behandlungsweise fand ermunternde Anerkennung, so dass die ersten Bände des Werkes bereits vergriffen waren, bevor der vierte Band vollendet werden konnte.

Das Erscheinen des letzten Bandes erfuhr leider eine Verzögerung zufolge der Errichtung der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, mit deren Organisation ich seitens des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht betraut worden war. Andererseits aber erfuhren die eigenen Experimental-Untersuchungen, welche durchwegs der Behandlung der einzelnen Capitel des „Handbuchs“ zu Grunde liegen, einen gewaltigen Vorschub durch die vortrefflichen Einrichtungen des genannten Institutes, sowie durch die zahlreichen Arbeiten, welche an den einzelnen Abtheilungen der Lehranstalt sowie an der Versuchsanstalt des genannten Institutes

fortwährend vorgenommen wurden, und sowohl die Theorie als auch die Praxis der photographischen Verfahren vielseitig förderten.

Dadurch wurden viele widersprechende Angaben älterer Forscher geklärt, wenig bekannte oder geheim gehaltene Methoden der Allgemeinheit nutzbar gemacht und die wissenschaftliche und praktische Seite der Photographie consolidirt.

Möge dieses Werk für weitere Arbeiten anregend wirken, und zwar im Sinne der objectiven Behandlung von sachlichen Fragen, welche auch der Verfasser stets streng im Auge behielt.

Der Verfasser.

Inhalt der Bände und Hefte des „Ausführlichen Handbuchs der Photographie".

Band I, 1. Hälfte, oder Heft 1—3. **2. Auflage.** 1892. Preis Mk. 12,—.

Heft 1. **Geschichte der Photochemie und Photographie.** Mit 2 Holzschnitten und 4 Heliogravuren. Preis Mk. 3,60.

Heft 2. **Chemische Wirkungen des Lichtes (Photochemie).** Mit 127 Holzschnitten. Preis Mk. 5,—.

Heft 3. **Die Photographie bei künstlichem Lichte. Photometer und Expositionsmesser.** Mit 80 Holzschnitten und 6 Tafeln. Preis Mk. 3,40.

Band I, 2. Hälfte, oder Heft 4 u. 5. **2. Auflage.** 1893. Preis Mk. 16,—.

Heft 4. **Die photographischen Objektive, ihre Eigenschaften und Prüfung.** Mit 197 Holzschnitten und 3 Heliogravuren. Preis Mk. 6,—.

Heft 5. **Die photographische Camera und die Momentapparate.** Mit 692 Holzschnitten und 5 Tafeln. Preis Mk. 10,—.

Ergänzungsband. 2. Auflage. Das Atelier und Laboratorium des Photographen. Mit 325 Holzschnitten. 1893. Preis Mk. 4,—.

Band II, oder Heft 6—8. **2. Auflage.** 1898. Preis Mk. 12,—.

Heft 6. **Einleitung in die Negativverfahren und die Daguerreotypie, Talbotypie und Niepçotypie.** Mit 84 Holzschnitten. 1895. Preis Mk. 3,—.